

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-516371

(P2005-516371A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005. 6. 2)

(51) Int. Cl. 7

H01M 14/00

H01L 31/04

F I

H01M 14/00

H01L 31/04

P

Z

テーマコード (参考)

5F051

5H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 77 頁)

(21) 出願番号 特願2003-564952 (P2003-564952)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月24日 (2003. 1. 24)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月24日 (2004. 9. 24)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/002263
 (87) 国際公開番号 W02003/065472
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日 (2003. 8. 7)
 (31) 優先権主張番号 10/057, 394
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/351, 691
 (32) 優先日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/368, 832
 (32) 優先日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

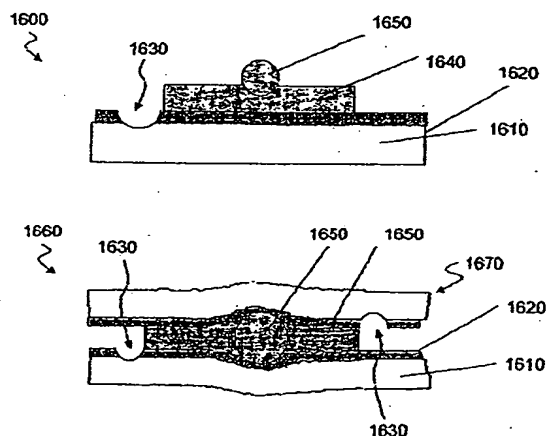
(71) 出願人 504284652
 コナルカ テクノロジーズ インコーポレ
 イテッド
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州018
 52, ロウエル, フット・オブ・ジョン・
 ストリート・ブート・ミル・サウス・10
 0, サード・フロアー
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池の構造及び材料

(57) 【要約】

太陽電池及びモジュールを形成するための材料、構造、及び方法を記載する。特に、一実施形態では、本発明は、電池あるいはモジュールの導電性層を相互接続するためのワイヤを提供する。当該光活性層を高温又は低温の何れかにおいて金属箔上で焼結させることで、柔軟な太陽電池又はモジュールを形成することができる。加えて、太陽電池又はモジュールを剛体基材上で形成することで、当該電池又はモジュールの寿命及び耐久性を向上させることができる。ポリマー基材上の導電性コーティングを分割させ且つポリマー基材の少なくとも一部を溶解させることによって個々の太陽電池又はモジュールを形成することができ、それによって導電性層が分割される際に形成される破片をカプセル封止することができる。加えて、太陽電池及びモジュールの端を切断しシールするための超音波断片化装置の使用法も記載する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

太陽電池モジュール内部の複数の太陽電池を接続させる方法であって、
第 1 の導電性層を有する基材を含む第 1 基材材料を設けるステップと、
前記第 1 の導電性層上に、相互に接続された感光性ナノ粒子材料と電荷輸送材料とを配置するステップと、
ワイヤを設けるステップと、
第 2 の導電性層を有する基材を含む第 2 基材材料を前記第 1 基材材料に接合し、それによって前記第 1 及び第 2 の導電性層が前記ワイヤと電氣的に接触させるステップと、
を包含する方法。

10

【請求項 2】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の少なくとも一方が、刻み目を付けられている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記相互に接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記相互に接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に約 5 nm ～ 約 80 nm の平均径を有する粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化スズ、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 60 % を透過させる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料からなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、著しく光透過性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、柔軟性である、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 15】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に、触媒作用を示す媒体層を配置することをさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金からなる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 1 及び第 2 の導電体層のうち少なくとも一方が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記ワイヤが、第 1 金属を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 1 金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記第 1 金属が、銅を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 1 金属が、チタンを含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に、複数のワイヤを配置することをさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 24】

接合するステップが、それらの間に接着層を配置することによって前記第 1 及び第 2 の導電性層を重ね合わせ、それによって、重ね合わせた後に前記ワイヤが前記接着層内に埋め込まれた状態になる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

前記接着層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記接着剤層が、ポリエステル材料を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

接合する前に、前記ワイヤを接着剤でコーティングすることをさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

前記接着剤層が、エポキシを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 29】

前記接着剤層を固めることをさらに包含する、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 30】

前記接着剤層が、熱可塑性物質を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】

前記接着剤層が、熱硬化性物質を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 32】

前記接着剤層が、エチレンマレイン酸無水物コポリマーを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 33】

前記ワイヤが、第 2 金属からなるコーティングを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 34】

前記第 2 金属の融点が、約 50℃～約 250℃である、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 35】

前記第 2 金属の融点が、約 75℃～約 180℃である、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 36】

10

20

30

40

前記接合するステップの前に、前記金属コーティングされたワイヤを接着剤でコーティングすることをさらに包含する、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 37】

前記接着剤が、前記第 2 金属より低い融点を有する、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

前記第 2 金属が、ビスマスを含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 39】

前記第 2 金属が、スズを含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 40】

第 1 の導電性層を有する基材を含む第 1 基材材料と、

前記第 1 の導電性層上に配置された、相互接続された感光性ナノ粒子層及び電荷輸送材料と、

ワイヤと、

第 2 の導電性層を有する基材を含む第 2 基材材料と、

からなり、前記第 2 基材材料が前記第 1 基材材料と接合されており、それによって前記第 1 及び第 2 の導電性層が前記ワイヤと電氣的に接触している、太陽電池モジュール。

【請求項 41】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、刻み目を付けられている、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 42】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤で連結されたナノ粒子を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 43】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に約 5 nm ～ 約 80 nm の平均径を有する粒子を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 44】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 45】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 46】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 47】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 48】

前記電荷輸送材料が、電解質レドックス系を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 49】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 50】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 60 % を透過させる、請求項 40 に記載の太陽電池モジュール。

10

20

30

40

50

【請求項 5 1】

前記第 1 及び第 2 基材材料のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 2】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、著しく光透過性である、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 3】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、柔軟性である、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 4】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 5】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 5 4 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 6】

前記第 1 及び第 2 の導電体層のうち少なくとも一方が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 7】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 8】

前記ワイヤが、第 1 金属を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5 9】

前記第 1 金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 0】

前記金属が、チタンを含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 1】

前記金属が、銅を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 2】

前記第 1 及び第 2 の導電性層の間に配置された接着剤層をさらに含み、それによって、前記ワイヤが前記接着剤層内に埋め込まれている、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 3】

前記接着剤層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 4】

前記接着剤層が、ポリエステル材料を含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 5】

前記接着剤層が、エポキシを含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 6】

前記接着剤層が、熱可塑性物質を含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 7】

前記接着剤層が、熱硬化性物質を含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 8】

前記接着剤層が、エチレンマレイン酸無水物コポリマーを含む、請求項 6 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 6 9】

前記ワイヤが、第 2 金属からなるコーティングを含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 0】

前記第 2 金属の融点が、約 5 0℃～約 2 5 0℃である、請求項 6 9 に記載の太陽電池モ

10

20

30

40

50

ジュール。

【請求項 7 1】

前記第 2 金属の融点が、約 75℃～約 180℃である、請求項 6 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 2】

接合前に、前記金属コーティングされたワイヤを接着剤でコーティングされている、請求項 6 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 3】

前記接着剤が、前記第 2 金属よりも低い融点を有する、請求項 7 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 4】

前記第 2 金属が、ビスマスを含む、請求項 6 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 5】

前記第 2 金属が、スズを含む、請求項 6 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 6】

前記第 1 及び第 2 の基材材料のうち少なくとも一方が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項 4 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 7 7】

第 1 のコーティングされた基材材料を設けるステップと、

前記コーティングを分離させ且つ前記第 1 基材材料の少なくとも一部を溶融させるのに十分高い温度で、前記第 1 のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップと、を包含する、刻み目を付ける方法。

【請求項 7 8】

前記コーティングの分離及び前記第 1 基材材料の溶融が、前記第 1 基材材料の前記コーティングの電氣的接続を断つ、請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 7 9】

前記刻み目を付けるステップが、加熱した尖筆を用いて実施される、請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 8 0】

前記刻み目を付けるステップが、はんだごてチップを用いて実施される、請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 8 1】

前記刻み目を付けるステップが、機械的に実施される、請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 8 2】

前記第 1 基材材料の前記コーティングに、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料を適用することをさらに包含する、請求項 7 7 に記載の方法。

【請求項 8 3】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含む、請求項 8 2 に記載の方法。

【請求項 8 4】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、約 5 nm～約 80 nm の平均径を有する粒子を含む、請求項 8 2 に記載の方法。

【請求項 8 5】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化テルビウム、酸化タンタル、酸化スズ、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 8 2 に記載の方法。

【請求項 8 6】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 8 2 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 87】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 88】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 89】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 90】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 91】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 60% を透過させる、請求項 82 に記載の方法。

【請求項 92】

前記第 1 基材材料の前記コーティングが、導電性層を含む、請求項 77 に記載の方法。

【請求項 93】

前記第 1 基材材料が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 77 に記載の方法。

【請求項 94】

前記第 1 基材材料が、著しく光透過性である、請求項 77 に記載の方法。

【請求項 95】

前記第 1 基材材料が、柔軟性である、請求項 77 に記載の方法。

【請求項 96】

前記第 1 基材材料の前記コーティングが、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 77 に記載の方法。

【請求項 97】

太陽電池モジュールを製造する方法であって、

第 1 のコーティングされた基材材料を設けるステップと、

前記コーティングを分離させ且つ前記第 1 基材材料の少なくとも一部を熔融させるのに十分高い温度で、前記第 1 のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップと、

第 2 のコーティングされた基材材料を設けるステップと、

前記コーティングを分離させ且つ前記第 2 の基材材料の少なくとも一部を熔融させるのに十分高い温度で、前記第 2 のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップと、

前記第 1 及び第 2 のコーティングされた基材材料を接合して、太陽電池モジュールを形成させるステップと、
を包含する方法。

【請求項 98】

前記接合することが、前記第 1 及び第 2 の基材材料の前記コーティングが前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に挟まれ且つ前記第 1 及び第 2 の基材材料がお互いに電氣的に接続するように、実施される、請求項 97 に記載の方法。

【請求項 99】

前記第 1 のコーティングされた基材材料の熔融によって、前記第 1 の基材材料の前記コーティングの電気接続が断たれる、請求項 97 に記載の方法。

【請求項 100】

前記第 2 の基材材料の前記熔融によって、前記第 2 の基材材料の前記コーティングの電気接続が断たれる、請求項 97 に記載の方法。

【請求項 101】

前記接合することが、重ね合わせることを含む、請求項 97 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 102】

前記第1及び第2のコーティングされた基材材料の前記刻み目が、接合した際に、実質的にそろえられている、請求項97に記載の方法。

【請求項 103】

前記刻み目を付けるステップが、加熱した尖筆を用いて実施される、請求項97に記載の方法。

【請求項 104】

前記刻み目を付けるステップが、はんだごてチップを用いて実施される、請求項97に記載の方法。

【請求項 105】

前記刻み目を付けるステップが、機械的に実施される、請求項97に記載の方法。

【請求項 106】

前記第1及び第2の基材材料の前記コーティングの間に、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料を配置することをさらに包含する、請求項97に記載の方法。

【請求項 107】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ポリマー連結剤によって連結されているナノ粒子を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 108】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、約5nm～約80nmの平均径を有する粒子を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 109】

前記相互接続された感光性ナノ粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化テルビウム、酸化タンタル、酸化スズ、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項106に記載の方法。

【請求項 110】

前記相互接続された感光性ナノ粒子が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 111】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 112】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含んで成る感光剤を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 113】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 114】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項106に記載の方法。

【請求項 115】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる、請求項106に記載の方法。

【請求項 116】

前記第1及び第2の基材材料の前記コーティングが、導電性材料を含む、請求項97に記載の方法。

【請求項 117】

前記第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項97に記載の方法。

【請求項 118】

前記第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方が、著しく光透過性である、請求項

10

20

30

40

50

116に記載の方法。

【請求項119】

前記第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方が、受難性である、請求項116に記載の方法。

【請求項120】

前記導電性材料が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項116に記載の方法。

【請求項121】

前記第1及び第2の基材材料の前記コーティングのうち少なくとも一方に、触媒作用を示す媒体層を適用することをさらに包含する、請求項97に記載の方法。

【請求項122】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項121に記載の方法。

【請求項123】

前記第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項97に記載の方法。

【請求項124】

前記第1の基材材料が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項77に記載の方法。

【請求項125】

太陽電池を形成する方法であって、

金属箔を設けるステップと、

前記金属箔にナノ粒子材料を適用するステップと、

前記ナノ粒子材料を加熱して、相互接続されたナノ粒子材料を形成させるステップと、

前記相互接続されたナノ粒子材料でコーティングされた前記金属箔を、第1及び第2の柔軟な基材の間に配置するステップと、
を包含する方法。

【請求項126】

前記金属箔と前記第1の柔軟な基材との間に導電性層を配置するステップと、

ワイヤを設けるステップと、

前記導電性層と前記金属箔が前記ワイヤと電氣的に接続されるように、前記第1及び第2の柔軟な基材を接合するステップと、

をさらに包含する、請求項125に記載の方法。

【請求項127】

前記接合するステップが、その間に接着剤層を配置することによって前記第1及び第2の導電性層を重ね合わせることを包含し、それによって、重ね合わせた後に、前記ワイヤが前記接着剤層内に埋め込まれた状態となる、請求項126に記載の方法。

【請求項128】

感光剤を用いて前記相互接続されたナノ粒子材料に感光性を付与することをさらに包含する、請求項125に記載の方法。

【請求項129】

前記相互接続された材料が、約5nm～約80nmの平均径を有する粒子を含む、請求項125に記載の方法。

【請求項130】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項125に記載の方法。

【請求項131】

前記感光剤が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る、請求項128に記載の方法。

【請求項132】

前記感光剤が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る

10

20

30

40

50

、請求項 1 2 8 に記載の方法。

【請求項 1 3 3】

前記感光剤が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る、請求項 1 2 8 に記載の方法。

【請求項 1 3 4】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に、電荷輸送材料を配置することをさらに包含する、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 3 5】

前記電荷輸送材料が、レドックス電化質系を含む、請求項 1 3 4 に記載の方法。

【請求項 1 3 6】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 1 3 4 に記載の方法。

【請求項 1 3 7】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に、触媒作用を示す媒体層を配置することをさらに包含する、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 3 8】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 1 3 7 に記載の方法。

【請求項 1 3 9】

前記導電体層が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 4 0】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 4 1】

前記ワイヤが、金属を含む、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 4 2】

前記金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 1 4 1 に記載の方法。

【請求項 1 4 3】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に複数のワイヤを配置することをさらに包含する、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 4 4】

前記接着剤層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 1 2 7 に記載の方法。

【請求項 1 4 5】

前記接着剤層が、ポリエステル材料を含む、請求項 1 2 7 に記載の方法。

【請求項 1 4 6】

重ね合わせる前に、前記ワイヤを接着剤でコーティングすることをさらに包含する、請求項 1 2 6 に記載の方法。

【請求項 1 4 7】

前記接着剤層が、エポキシを含む、請求項 1 2 7 に記載の方法。

【請求項 1 4 8】

前記接着剤層を固めることをさらに包含する、請求項 1 2 7 に記載の方法。

【請求項 1 4 9】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、著しく光透過性である、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 5 0】

前記金属箔が、チタンを含む、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 5 1】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、約 3 0 0 ℃未満の温度で、ポリリンカーを用いて相互接続される、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 5 2】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、約 1 5 0 ℃未満の温度で、ポリリンカーを用いて相互接続される、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 5 3】

10

20

30

40

50

前記相互接続されたナノ粒子材料が、室温で、ポリリンカーを用いて相互接続される、請求項 1 2 5 に記載の方法。

【請求項 1 5 4】

金属箔と、

前記金属箔上に形成された相互接続されたナノ粒子材料と、

を含み、前記金属箔及び前記相互接続されたナノ粒子材料が両方とも第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に配置されている、太陽電池。

【請求項 1 5 5】

前記金属箔と前記第 1 の柔軟な基材との間に配置された導電性層と、

前記導電層と前記金属箔とが前記ワイヤと電気的に接続されるように配置されたワイヤと、

をさらに含む、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 5 6】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、相互接続された感光性ナノ粒子材料を含む、請求項 1 5 4 に記載の方法。

【請求項 1 5 7】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、平均粒径約 5 nm ～ 約 80 nm の粒子を含む、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 5 8】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化スズ、及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 5 9】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 1 5 6 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 0】

前記相互接続された感光性ナノ粒子が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項 1 5 6 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 1】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 1 5 6 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 2】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に配置された電荷輸送材料をさらに含む、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 3】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 1 6 2 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 4】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 1 6 2 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 5】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 60 % を透過させる、請求項 1 6 2 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 6】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 7】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 1 6 6 に記載の太陽電池。

【請求項 1 6 8】

前記第 1 の導電性層が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 1 5 5 に記載の太陽電池

【請求項 1 6 9】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 1 5 5 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 0】

前記ワイヤが、金属を含む、請求項 1 5 5 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 1】

前記金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 1 7 0 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 2】

前記金属が、白金を含む、請求項 1 7 0 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 3】

前記第 1 及び第 2 の導電性層の間に配置された接着層をさらに含み、それによって、前記ワイヤが前記接着層内に埋め込まれている、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 4】

前記接着層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 1 7 3 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 5】

前記接着層が、ポリエステル材料を含む、請求項 1 7 3 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 6】

前記接着層が、エポキシを含む、請求項 1 7 3 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 7】

前記金属箔が、チタンを含む、請求項 1 5 4 に記載の太陽電池。

【請求項 1 7 8】

太陽電池モジュールを形成する方法であって、
金属箔を設けるステップと、
前記金属箔の分離部分にナノ粒子材料を適用するステップと、
前記ナノ粒子材料を加熱して、相互接続されたナノ粒子材料を形成させるステップと、
前記箔に切り込みを付けて、前記分離部分を機械的に分離させるステップと、
前記金属箔の前記分離部分を前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に配置し、太陽電池を形成するステップと、
を包含する、方法。

【請求項 1 7 9】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の前記分離部分が、前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に選択的に隔置されている、請求項 1 7 8 に記載の方法。

【請求項 1 8 0】

前記切り込みを付けることが、その上に前記ナノ粒子材料が配置されている金属箔の前記分離部分に切り込みを付けて、細片にすることを含む、請求項 1 7 8 に記載の方法。

【請求項 1 8 1】

前記金属箔の分離部分と前記第 1 の柔軟な基材との間に導電性層を配置するステップと、

ワイヤを設けるステップと、

前記導電性層及び前記金属箔が前記ワイヤと電氣的に接続されるように、前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材を接合するステップと、

をさらに包含する、請求項 1 7 8 に記載の方法。

【請求項 1 8 2】

前記接合するステップが、その間に接着層を配置することによって、前記第 1 及び第 2 の導電性層を重ね合わせることを含み、それによって、重ね合わせた後、前記ワイヤが前記接着層内に埋め込まれた状態になる、請求項 1 8 1 に記載の方法。

【請求項 1 8 3】

感光剤によって、前記相互接続されたナノ粒子材料に感光性を与えることをさらに包含する、請求項 1 7 8 に記載の方法。

【請求項 1 8 4】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、平均粒径約 5 nm ～ 約 80 nm の粒子を含む、請求項 178 に記載の方法。

【請求項 185】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化テルビウム、酸化タンタル、及びそれらの組合せから成る群から選択される、請求項 178 に記載の方法。

【請求項 186】

前記感光剤が、キサントゲン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る、請求項 183 に記載の方法。

【請求項 187】

前記感光剤が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含む、請求項 183 に記載の方法。

【請求項 188】

前記感光剤が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る、請求項 183 に記載の方法。

【請求項 189】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に電荷輸送材料を配置することをさらに包含する、請求項 178 に記載の方法。

【請求項 190】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 189 に記載の方法。

【請求項 191】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 189 に記載の方法。

【請求項 192】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に、触媒作用を示す媒体層を配置することをさらに包含する、請求項 178 に記載の方法。

【請求項 193】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 192 に記載の方法。

【請求項 194】

前記導電体層が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 178 に記載の方法。

【請求項 195】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 181 に記載の方法。

【請求項 196】

前記ワイヤが、金属を含む、請求項 181 に記載の方法。

【請求項 197】

前記金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 196 に記載の方法。

【請求項 198】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に複数のワイヤを配置することをさらに包含する、請求項 181 に記載の方法。

【請求項 199】

前記接着層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 182 に記載の方法。

【請求項 200】

前記接着層が、ポリエステル材料を含む、請求項 182 に記載の方法。

【請求項 201】

重ね合わせる前に、接着剤によって前記ワイヤをコーティングすることをさらに包含する、請求項 181 に記載の方法。

【請求項 202】

前記接着層が、エポキシを含む、請求項 182 に記載の方法。

【請求項 203】

前記接着層を固めることをさらに包含する、請求項 182 に記載の方法。

【請求項 204】

10

20

30

40

50

前記第1及び第2の柔軟な基材のうち少なくとも1つが、著しく光透過性である、請求項178に記載の方法。

【請求項205】

前記金属箔が、チタンを含む、請求項178に記載の方法。

【請求項206】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、約300℃未満の温度でポリリンカーを用いて相互に接続される、請求項178に記載の方法。

【請求項207】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、約150℃未満の温度でポリリンカーを用いて相互に接続される、請求項178に記載の方法。

【請求項208】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、室温でポリリンカーを用いて相互に接続される、請求項178に記載の方法。

【請求項209】

第1及び第2の柔軟な基材と、

複数の金属箔の分離部分と、

前記金属箔の前記分離部分の各々の上に形成された、相互接続されたナノ粒子材料と、
を含み、その上に前記相互接続されたナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の前記分離部分の各々が、前記第1及び第2の柔軟な基材の間に配置されて、太陽電池を形成している、太陽電池モジュール。

【請求項210】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の前記分離部分が、前記第1及び第2の柔軟な基材の間に選択的に隔置されている、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項211】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の分離部分が、細片として形作られている、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項212】

前記金属箔と前記第1の柔軟な基材との間に配置された導電性層と、

前記導電性層及び前記金属箔がワイヤと電氣的に接続されるように配置された前記ワイヤと、

をさらに含む、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項213】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、相互接続された感光性ナノ粒子材料を含む、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項214】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、平均粒径約5nm～約80nmの粒子を含む、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項215】

前記相互接続されたナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸化スズ、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項209に記載の太陽電池モジュール。

【請求項216】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項213に記載の太陽電池モジュール。

【請求項217】

前記相互接続された感光性ナノ粒子が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項213に記載の太陽電池モジュール。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1 8】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含んで成る感光剤を含む、請求項 2 1 3 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 1 9】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に配置された電荷輸送材料をさらに含む、請求項 2 0 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 0】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 2 1 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 1】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 2 1 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 2】

前記電荷輸送材料が、入射可視光の少なくとも約 6 0 % を透過させる、請求項 2 1 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 3】

前記第 1 及び第 2 の基材材料の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項 2 0 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 4】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項 2 2 3 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 5】

前記導電性層が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項 2 1 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 6】

前記ワイヤが、導電性である、請求項 2 1 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 7】

前記ワイヤが、金属を含む、請求項 2 1 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 8】

前記金属が、ステンレス鋼を含む、請求項 1 0 3 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 2 9】

前記金属が、白金を含む、請求項 1 0 3 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 0】

前記第 1 及び第 2 の導電性層の間に配置された接着層をさらに含み、それによって、前記ワイヤが前記接着層内に埋め込まれた状態になる、請求項 2 1 2 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 1】

前記接着層が、ホットメルト接着剤を含む、請求項 2 3 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 2】

前記接着層が、ポリエステル材料を含む、請求項 2 3 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 3】

前記接着層が、エポキシを含む、請求項 2 3 0 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 4】

前記金属箔が、チタンを含む、請求項 2 0 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 5】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 2 0 9 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 2 3 6】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項 209 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 237】

2 つの面を介して電磁照射を受容し得る太陽電池モジュールであって、
各々が第 1 及び第 2 の表面を有している金属箔の複数の分離部分と、
前記第 1 及び第 2 の表面の各々に適用されている、相互接続されたナノ粒子材料と、
前記金属箔の分離部分の各々の第 1 表面上に配置されている前記相互接続されたナノ粒子材料の表面上に配置された、第 1 の柔軟な基材と、
太陽電池モジュールを形成するために、前記金属箔の分離部分の各々の第 2 表面上に配置されている前記相互接続されたナノ粒子材料の表面上に配置された、第 2 の柔軟な基材と、

を含む、太陽電池モジュール。

【請求項 238】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の前記分離部分が、前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に選択的に隔置されている、請求項 237 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 239】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の分離部分が、細片として語り作られている、請求項 237 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 240】

前記分離部分の前記第 1 表面と前記第 1 の柔軟な基材との間に配置された、第 1 の導電性層と、

前記第 1 の導電性層及び前記分離部分の前記第 1 表面と電氣的に接続されるように配置された前記第 1 のワイヤと、

をさらに含む、請求項 237 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 241】

前記分離部分の前記第 2 表面と前記第 2 の柔軟な基材との間に配置された、第 2 の導電性層と、

前記第 2 の導電性層及び前記分離部分の前記第 2 表面と電氣的に接続されるように配置された第 2 のワイヤと、

をさらに含む、請求項 240 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 242】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 237 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 243】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項 237 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 244】

2 つの面を介して電磁照射を受容し得る太陽電池モジュールを形成する方法であって、
各々が第 1 及び第 2 の表面を有している、金属箔の複数の分離部分を設けることと、
前記第 1 及び第 2 表面の各々に、相互接続されたナノ粒子材料を適用することと、
前記金属箔の分離部分の各々の前記第 1 表面上に配置されている前記相互接続されたナノ粒子材料の表面上に第 1 の柔軟な基材を配置することと、
前記金属箔の分離部分の各々の前記第 2 表面上に配置されている前記相互接続されたナノ粒子材料の表面上に第 2 の柔軟な基材を配置し、太陽電池モジュールを形成することと、

を包含する、方法。

【請求項 245】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の前記分離部分を、前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材の間に選択的に隔置することを包含する、請求項 244 に記載の方法

【請求項 246】

その上に前記ナノ粒子材料が配置されている前記金属箔の分離部分が、細片として形作られている、請求項 244 に記載の方法。

【請求項 247】

前記分離部分の前記第 1 表面と前記第 1 の柔軟な基材との間に、第 1 の導電性を配置することと、

前記第 1 の導電性層及び前記分離部分の前記第 1 表面と電氣的に接続されるように、第 1 のワイヤを配置することと、

をさらに包含する、請求項 244 に記載の方法。

【請求項 248】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 244 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 249】

前記第 1 及び第 2 の柔軟な基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項 244 に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 250】

電化輸送材料と、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料とを含み、その両方ともが第 1 及び第 2 の剛体で著しく光透過性である基材の間に配置されている、太陽電池。

【請求項 251】

前記電荷輸送材料及び前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、前記第 1 及び第 2 の剛体で著しく光透過性である基材の間にそれら自体配置されている第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置されている、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 252】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に約 5 nm ～ 約 80 nm の平均粒径を有する粒子を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 253】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、酸化テルビウム、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 254】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 255】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 256】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも 1 つを含んで成る感光剤を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 257】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 258】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項 250 に記載の太陽電池。

【請求項 259】

前記第 1 及び第 2 の柔軟で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項 251 に記載の太陽電池。

10

20

30

40

50

【請求項 260】

前記第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方が、強化ガラスを含む、請求項250に記載の太陽電池。

【請求項 261】

前記第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材の間に配置された、触媒作用を示す媒体層をさらに含む、請求項250に記載の太陽電池。

【請求項 262】

前記触媒作用を示す媒体層が、白金を含む、請求項261に記載の太陽電池。

【請求項 263】

前記第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方に適用された、導電体材料をさらに含む、請求項250に記載の太陽電池。 10

【請求項 264】

前記導電体材料が、インジウムスズ酸化物を含む、請求項263に記載の太陽電池。

【請求項 265】

前記第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項251に記載の太陽電池。

【請求項 266】

電荷輸送材料と、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料とを含み、その両方ともが剛体で著しく光透過性である基材と柔軟で著しく光透過性である基材との間に配置されている、太陽電池。 20

【請求項 267】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、実質的に約5nm～約80nmの平均粒径を有する粒子を含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 268】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、酸化テルビウム、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 269】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、キサンチン、シアニン、フタロジアニン、及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む、請求項266に記載の太陽電池。 30

【請求項 270】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含んで成る感光剤を含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 271】

前記相互接続された感光性ナノ粒子材料が、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含んで成る感光剤を含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 272】

前記電荷輸送材料が、レドックス電解質系を含む、請求項266に記載の太陽電池。 40

【請求項 273】

前記電荷輸送材料が、ポリマー電解質を含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 274】

前記柔軟な著しく光透過性である基材が、ポリエチレンテレフタレート材料を含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 275】

前記剛体で著しく光透過性である基材が、強化ガラスを含む、請求項266に記載の太陽電池。

【請求項 276】

前記柔軟で著しく光透過性である基材が、ポリエチレンナフタレート材料を含む、請求項 266 に記載の太陽電池。

【請求項 277】

低温にて剛体基材上でナノ粒子を相互に接続させる方法であって、
剛体基材を設けるステップと、
ポリマー連結剤と溶媒を含んで成る溶液を前記剛体基材に適用するステップと、
約 300℃未満の温度で複数の金属酸化物ナノ粒子を前記溶液と接触させて、前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互に接続させるステップと、
を包含する、方法。

【請求項 278】

前記温度が、約 200℃未満である、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 279】

前記温度が、約 100℃未満である、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 280】

前記温度が、およそ室温である、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 281】

前記ポリマー連結剤が、長鎖の巨大分子を含む、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 282】

前記長鎖の巨大分子が、
前記複数の金属酸化物ナノ粒子の化学構造に実質的に類似する主鎖構造と、
前記主鎖構造に結合している 1 つ又は複数の反応性基と、
を含む、請求項 281 に記載の方法。

【請求項 283】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、化学構造 M_xO_y からなり、ここで x 及び y が整数である、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 284】

M が、Ti、Zr、Sn、W、Nb、Ta、及び Tb から成る群のうちの 1 つからなる、請求項 283 に記載の方法。

【請求項 285】

前記ポリマー連結剤が、ポリ (n-ブチルチタネート) を含む、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 286】

前記溶液の前記溶媒が、n-ブタノールを含む、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 287】

前記剛体基材が、著しく光透過性である、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 288】

前記剛体基材が、強化ガラスを含む、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 289】

前記複数の金属酸化物ナノ粒子が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、酸化テルビウム、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される、請求項 277 に記載の方法。

【請求項 290】

太陽電池モジュールを製造する方法であって、
複数の太陽電池を前進させるステップと、
前記複数の太陽電池サブセットを超音波によって、1 つ又は複数の太陽電池モジュールへと分割するステップと、
を包含する、方法。

【請求項 291】

分割するステップが、前記太陽電池サブセットを実質的に且つ同時に切断しシールして 1 つ又は複数の太陽電池モジュールへをすることを包含する、請求項 290 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 292】

前記複数の太陽電池が、太陽電池からなる実質的に連続的な柔軟なシートを含む、請求項 290 に記載の方法。

【請求項 293】

前進させるステップが、連続製造プロセスの一部として実施される、請求項 290 に記載の方法。

【請求項 294】

前記連続製造プロセスが、ロールベースのプロセスを含む、請求項 293 に記載の方法。

【請求項 295】

前記複数の太陽電池が、柔軟性である、請求項 290 に記載の方法。

【請求項 296】

切断しシールすることが、前記 1 つ又は複数の太陽電池モジュールの基部に前縁を形成する、請求項 291 に記載の方法。

【請求項 297】

切断しシールすることが、前記 1 つ又は複数の太陽電池モジュールの末端部に後縁を形成する、請求項 291 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、本願譲受人がその全てを所用している、2002 年 1 月 25 日付け米国特許出願第 10/057、394 号、2002 年 1 月 25 日付け米国分割特許出願第 60/351、691 号、2002 年 3 月 29 日付け米国分割特許出願第 60/368、832 号、2002 年 7 月 31 日付け米国分割特許出願第 60/400、289 号、2002 年 11 月 19 日付け日国分割特許出願第 60/427、642 号に対する優先権を主張するものである。

本発明の分野

本発明は、概して、太陽電池デバイスの分野、より詳細には、太陽電池を構築するための構造及び材料、並びに太陽電池を相互接続させて太陽電池モジュールを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明の背景

液体電解質と、色素でコーティングされた焼結酸化チタンとの浸透ネットワーク (percolating network) から構成される薄膜太陽電池が、スイス連邦技術研究所において、マイケルグレッツェル博士らによって開発された。これらの太陽電池デバイスは、色素増感太陽電池 (「DSSC」) として称される電池の一般分類の範囲に含まれる。従来技術では、DSSC の製造には、ナノ粒子間の十分な相互接続性及びナノ粒子と透明基材との高い接着性を達成するために、高温焼結プロセス (> 約 400℃) が必要とされる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

グレッツェル太陽電池は比較的安価な原材料から製造されるが、当該電池を製造するのに利用される高温焼結技術によって、電池基材はガラスのような剛体透明材料に制限され、それによって、その製造はバッチプロセスに限定され、その用途は剛体構造を許容し得るものに限定される。さらに、高温焼結技術では、通常のガラスよりも熱的な及び機械的な応力、引張力に著しく耐性であるが、高温焼結技術に固有の温度ではその強さが失われる、強化ガラスの使用が不可能である。

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態において、本発明は、連続製造プロセスを用いて柔軟な太陽電池を相互に接続するための方法及び構造を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。より詳細には、接着性細片と関連した1つ又は複数のワイヤが、太陽電池又はモジュールの光活性層の間の導電性コネクタとして機能する。当該ワイヤインターコネクタは、ロールトゥロールプロセスやウェブプロセスのような連続製造プロセスに適合可能である。

【0005】

一実施形態において、本発明はまた、その上に柔軟な太陽電池あるいはモジュールが形成される、コーティングされた基材材料に刻み目を付ける方法を提供することによって、従来技術の不十分な点に取り組む。より詳細には、一実施形態では、加熱した尖筆を用いて、コーティングされた基材材料に刻み目をつけ、前記コーティングを分割し、基材材料の少なくとも一部を熔融させる。本発明の一つの利点は、加熱した尖筆の通った跡に形成される破片が、それが冷めた時には基材材料内にカプセル化されることである。従って、刻み目を付けることに伴う破片は、本プロセスを用いて形成した太陽電池又はモジュールの性能に干渉することはない。

【0006】

本発明はまた、柔軟な太陽電池及びモジュールを形成するための方法及び構造も提供する。より詳細には、高温で変異する柔軟基材ではなく、高温焼結技術に対して耐性である金属箔上で、相互接続された感光性ナノ粒子材料を形成する。次いで、当該金属箔を、2つの柔軟な基材の間に配置し、柔軟な太陽電池又はモジュールを完成させる。太陽電池及びモジュールは、比較的低温（ $< 300^{\circ}\text{C}$ ）にて剛体基材上でナノ粒子を相互接続させることによって、形成させることができる。より詳細には、強化ガラス基材上でそれらを形成することによって、太陽電池及びモジュールの耐久性及び寿命が向上する。

【0007】

連続製造プロセス時、単一基材上に形成された一連の太陽電池が、複数の太陽電池を含む個々の太陽電池モジュールへと分割される。一実施形態では、本発明は、超音波断片化装置を用いて当該分割を実施する方法を提供する。より詳細には、超音波エネルギーによって、太陽電池の前端及び後端が切断及びシールされ、こうして、漏れの無い、気密性モジュールが形成される。

【0008】

一態様では、本発明は、(i) 第1の導電性層を有する基材を含む第1の基材材料を設けること、(ii) 第1の導電性層上に、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料を配置すること、(iii) ワイヤを設けること、及び(iv) 第2の導電性層を有する基材を含む第2の基材材料を前記第1の基材材料と接合させ、それによって第1及び第2の導電性層がワイヤと電気的に接続している状態にすること、を包含する、太陽電池モジュール内部の複数の太陽電池を接続させる方法を提供する。一実施形態では、請求項1には、接合させるステップが、その間に接着層を配置することによって導電性層を重ね合わせることを包含し、それによって、重ね合わせた後には、ワイヤが接着層内に埋め込まれた状態となる、方法が包含される。

【0009】

他の態様では、本発明は、(i) 第1の導電性層を有する基材を含む第1の基材材料、(ii) 第1の導電性層上に配置された、相互接続された感光性ナノ粒子層及び電荷輸送材料、(iii) ワイヤ、及び(iv) 第2の導電性層を有する基材を含む第2の基材材料、を備える太陽電池モジュールを提供する。第1及び第2の導電性層がワイヤと電気的に接続されるように、第2の基材材料は第1の基材材料に接合されている。一実施形態では、太陽電池モジュールは、第1及び第2の導電性層の間に配置された接着層を備え、それによって、ワイヤは当該接着層内に埋め込まれている。

【0010】

当該太陽電池モジュールの一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、実質的に約5 nm～約80 nmの平均粒径を有する粒子を含有する。相互接続された感光性

10

20

30

40

50

ナノ粒子材料には、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、あるいは酸化テルビウム、あるいは1つ又は複数のそれらの組合せ、を用いることができる。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、キサランチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及び／又はピロールのような感光剤を含むことができる。感光剤は、二価あるいは三価の金属などの金属イオンを含むことができる。感光剤はまた、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含むことができる。当該太陽電池の一実施形態では、電荷輸送材料は、ポリマー電解質である。一形態によれば、電荷輸送材料は、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる。

【0011】

太陽電池モジュールの一実施形態では、第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方は、刻み目を付けられている。第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方は、著しく光透過性（例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート材料）とし得る。第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方は、柔軟性とし得る。一実施形態では、太陽電池モジュールは、第1及び第2の基材材料の間に配置された、触媒作用を示す媒体層を備える。当該触媒作用を示す媒体層は、例えば、白金である。一実施形態では、ワイヤは導電性（例えば、ステンレス鋼、チタン、あるいは銅などの金属ワイヤ）である。第1及び第2の基材材料の間に、複数のワイヤを配置することができる。

【0012】

一実施形態では、接着層は、ホットメルト接着剤を含む。当該接着剤は、硬化プロセスを必要とする場合がある。接着剤の例として、限定はしないが、エポキシ、熱可塑性物質、熱硬化性物質、及びエチレンマレイン酸無水物が挙げられる。一実施形態では、ワイヤは、第2金属（例えば、スズあるいはビスマス）からなるコーティングを備える。当該金属はの融点は、約50℃～250℃、好ましくは約75℃～180℃の範囲とし得る。一実施形態では、接合ステップの前に、金属コーティングされたワイヤ、それ自体を接着剤でコーティングすることができる。当該接着剤は、第2金属よりも低い融点を有する。

【0013】

一態様では、本発明は、刻み目を付ける方法を提供する。当該方法には、第1のコーティングされた基材材料を設けるステップ、及び前記コーティングを分離させ且つ前記基材材料の少なくとも一部を熔融させるのに十分高い温度にて前記第1のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップを包含する。

【0014】

他の態様によれば、本発明は、太陽電池モジュールの形成法を提供する。当該方法は、第1のコーティングされた基材材料を設けるステップ、前記コーティングを分離させ且つ前記第1の基材材料の少なくとも一部を熔融させるのに十分高い温度にて前記第1のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップ、第2の基材材料を設けるステップ、前記コーティングを分離させ且つ前記第1のコーティングされた基材材料の少なくとも一部を熔融させるのに十分高い温度にて前記第2のコーティングされた基材材料に刻み目を付けるステップ、及び前記第1及び第2のコーティングされた基材材料を接合させて太陽電池モジュールを形成させるステップ、を包含する。

【0015】

一実施形態によれば、コーティングされた基材材料の前記熔融によって、基材材料の電気接続が断たれる。他の実施形態によれば、刻み目を付けるステップは、例えば、加熱した尖筆やはんだごてチップを用いて、機械的に実施される。

【0016】

他の実施形態では、当該方法は、第1及び／又は第2の基材材料のコーティングに、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料を適用することを包含する。本実施形態の一形態によれば、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、ポリマー連結剤で連結されたナノ粒子を含む。本実施形態の他の形態によれば、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、約5nm～約80nmの範囲のナノ粒子を含む。本実施形態の一形態では、相互接続

された感光性ナノ粒子材料は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化テルビウム、酸化タンタル、酸化スズ、及びそれらの組合せ、から成る群から選択される。

【0017】

他の実施形態によれば、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン及びピロールから成る群から選択される分子を含んで成る感光剤を含む。本実施形態の一形態によれば、感光剤はさらに、二価及び三価の金属から成る群から選択される金属イオンを含む。本実施形態の他の形態によれば、感光剤は、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含む。

10

【0018】

他の実施形態では、電荷輸送材料は、レドックス電解質系を含む。他の実施形態では、電荷輸送材料は、ポリマー電解質を含む。好ましくは、電荷輸送材料は、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる。

【0019】

一実施形態によれば、第1及び第2の基材材料のコーティングは、導電性（あるいはまた、半導電性）材料を含む。本実施形態の一形態によれば、第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方は、ポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレンナフタレート材料を含む。他の形態によれば、第1及び第2の基材材料のうち少なくとも一方は、著しく光透過性であり且つ柔軟性である。一実施形態では、第1及び第2の基材材料のコーティングの少なくとも一方は、インジウムスズ酸化物を含む。

20

【0020】

他の態様では、本発明は、そのコーティングの電気接続を断つ第1の切れ目をその中に有する第1のコーティングされた基材材料、そのコーティングの電気接続を断つ第2の切れ目をその中に有する第2のコーティングされた基材材料、及び第1及び第2のコーティングされた基材材料のコーティングの間に配置された、相互接続された感光性ナノ粒子材料及び電荷輸送材料、を備える太陽電池モジュールを提供する。好ましくは、第1及び第2の基材材料が電気的に関連するように、第1及び第2のコーティングされた基材材料は、相互接続された感光性ナノ粒子材料と接合されている。

【0021】

一態様では、本発明は、太陽電池の形成法を提供する。当該方法には、金属箔を設けること、前記金属箔にナノ粒子材料を適用すること、前記ナノ粒子材料を加熱して相互接続されたナノ粒子材料を形成すること、並びに第1及び第2の柔軟な基材の間に、前記相互接続されたナノ粒子材料でコーティングされた前記金属箔を配置すること、が含まれる。当該方法は、前記金属箔と前記第1の柔軟な基材との間に導電性層を配置すること、ワイヤを設けること、並びに前記導電性層及び前記金属箔が前記ワイヤと電気的に接続されるように第1及び第2の基材を接合させること、を包含し得る。一実施形態では、前記接合するステップは、その間に接着層を配置することによって前記第1及び第2の導電性層を重ね合わせることを包含し、それによって、重ね合わせた後、前記ワイヤが前記接着層内に埋め込まれた状態となる。種々の実施形態において、相互接続されたナノ粒子材料は、約300℃未満、約150℃未満、又は室温で、ポリリンカーを用いて相互に接続される。

30

40

【0022】

他の態様では、本発明は、太陽電池モジュールを形成する方法に関し、当該方法は、金属箔を設けるステップ、前記金属箔の分離部分にナノ粒子材料を適用するステップ、前記ナノ粒子材料を加熱して、相互接続したナノ粒子材料を形成するステップ、前記箔に切り込みを付けて分離部分へと機械的に分離させるステップ、並びに第1及び第2の柔軟な基材の間に前記金属箔の前記分離部分を配置して太陽電池モジュールを形成させるステップ、を包含する。

【0023】

50

他の態様によれば、本発明は、金属箔及び該金属箔上に形成された相互接続されたナノ粒子材料を含んで成る太陽電池に関し、金属箔及び該金属箔上に形成された相互接続されたナノ粒子材料は両方とも、第1及び第2の柔軟な基材の間に配置されている。一実施形態では、当該太陽電池は、前記金属箔と前記第1の柔軟な基材との間に配置された導電性層、及び前記第1及び第2の柔軟な基材と電氣的に接触するように配置されたワイヤ、を備える。

【0024】

上述の太陽電池やモジュール及びそれを形成する方法に関する種々の態様において、相互接続されたナノ粒子材料には、相互接続された感光性ナノ粒子材料が含まれる。相互接続されたナノ粒子材料は、平均粒径約5 nm～約80 nm、あるいは好ましくは約10 nm～約40 nmの粒子を含むことができる。一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子には、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化スズ、酸化テルビウム、又は1つ又は複数のそれらの組合せ、が含まれる。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、あるいはピロールなどの感光剤を含むことができる。感光剤は、二価あるいは三価の金属などの金属イオンを含むことができる。感光剤はまた、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含む。

【0025】

一実施形態では、電荷輸送材料は、第1及び第2の基材の間に配置される。当該電荷輸送材料は、レドックス電解質系を含むことができる。他の実施形態では、電荷輸送材料は、ポリマー電解質である。一形態によれば、当該電荷輸送材料は、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる。

【0026】

一実施形態では、太陽電池モジュール及び／又は電池は、第1及び第2の柔軟な基材の間に配置された、触媒作用を示す媒体層を備える。当該触媒作用を示す媒体層は、例えば、白金である。一実施形態では、導電性層の少なくとも1つは、インジウムスズ酸化物を含む。一実施形態では、ワイヤは、導電性（例えば、ステンレス鋼や白金などの金属ワイヤ）である。他の実施形態では、複数のワイヤが、第1及び第2の基材材料の間に配置される。接着剤には、エポキシを用いることができ、当該接着剤は硬化プロセスを必要とする。一実施形態では、重ね合わせる前に、ワイヤを接着剤でコーティングする。

【0027】

他の実施形態では、第1及び第2の柔軟な基材のうち少なくとも一方は、著しく光透過性（例えば、ポリエチレンナフタレートやポリエチレンテレフタレート材料）である。第1及び第2の柔軟な基材は、著しく光透過性とし得る。一実施形態では、金属箔はチタンを含んでいる。

【0028】

一実施形態によれば、ナノ粒子材料は、約300℃未満の温度でポリリンカーを用いて相互に接続される。他の実施形態では、ナノ粒子材料は、約150℃未満の温度でポリリンカーを用いて相互に接続される。

【0029】

一態様では、本発明は、電荷輸送材料と、ポリマー連結剤によって連結されたナノ粒子を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料とを含んで成り、その両方ともが第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材の間に配置されている、太陽電池を提供する。電荷輸送材料及び相互接続された感光性ナノ粒子材料は、第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材の間にそれ自体配置されている第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材の間に配置することができる。当該太陽電池の一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料は、実質的に約5 nm～約80 nmの平均粒径を有する粒子を含む。当該相互接続された感光性ナノ粒子材料には、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化タンタル、酸化テルビウム、酸

スズ、又は1つ又は複数のそれらの組合せ、が含まれ得る。相互接続された感光性ナノ粒子材料は、キサンチン、シアニン、メロシアニン、フタロシアニン、及び／又はピローレンなどの感光剤を含むことができる。感光剤は、二価あるいは三価の金属などの金属イオンを含むことができる。感光剤はまた、ルテニウム遷移金属錯体、オスミウム遷移金属錯体、及び鉄遷移金属錯体のうちの少なくとも1つを含むことができる。当該太陽電池の一実施形態では、電荷輸送材料は、例えばポリマー電解質を含む、レドックス電解質系を含む。

【0030】

一実施形態では、第1及び第2の柔軟で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方は、ポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレンナフタレート材料を占む。第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方は、強化ガラスを含むことができる。一実施形態では、太陽電池モジュールは、第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材のあいだに配置された、触媒作用を示す媒体層を備える。当該触媒作用を示す媒体層は、例えば、白金である。一実施形態では、当該太陽電池はまた、第1及び第2の剛体で著しく光透過性である基材のうち少なくとも一方に適用された導電体材料も備えることができる。当該導電体材料は、インジウムスズ酸化物を含むことができる。

【0031】

他の態様では、つがい太陽電池は、電荷輸送材料と、ポリマー連結剤で連結されたナノ粒子を含む相互接続された感光性ナノ粒子材料とを含み、その両方ともが、剛体で著しく光透過性である基材と柔軟で著しく光透過性である基材との間に配置されている。

【0032】

他の態様では、本発明は、低温にて、剛体基材上でナノ粒子を相互に接続させる方法を提供する。当該方法は、剛体基材を設けること、ポリマー連結剤及び溶媒を含んで成る溶液を前記剛体基材に適用すること、約300℃未満の温度で複数の金属酸化物ナノ粒子を前記溶液と接触させて、前記複数の金属酸化物ナノ粒子の少なくとも一部を相互に接続させること、を包含する。種々の実施形態において、前記温度は、約200℃未満、約100℃未満、あるいはおよそ室温である。ポリマー連結剤は、長鎖の巨大分子を含み、それは、(i) 前記複数の金属酸化物ナノ粒子の化学構造に実質的に類似する主鎖構造、及び(ii) 前記主鎖構造に結合している1つ又は複数の反応性基、を備え得る。一実施形態では、複数の金属酸化物ナノ粒子は、化学構造 M_xO_y を有しており、ここで x 及び y は整数である。Mは、Ti、Zr、Sn、W、Nb、Ta、及びTbとすることができる。一実施形態では、ポリマー連結剤は、ポリ(n-ブチルチタネート)である。溶媒には、n-ブタノールを用いることができる。一実施形態では、剛体基材は、著しく光透過性である(例えば、強化ガラス)。前記複数の金属酸化物ナノ粒子には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ランタン、酸化スズ、酸化タンタル、酸化テルビウム、及びそれらの組合せ、が含まれ得る。

【0033】

一態様では、本発明は、太陽電池モジュールを製造する方法を提供する。当該方法は、複数の太陽電池を前進させること、及び前記複数の太陽電池からなるサブセットを超音波によって1つ又は複数の太陽電池モジュールへと分割すること、を包含する。一実施形態では、前記分割ステップは、前記太陽電池サブセットを実質的に且つ同時に切断しシールして、1つ又は複数の太陽電池モジュールへとすることを包含する。前記複数の太陽電池は、太陽電池から成る実質的に連続的な柔軟シートを含むことができる。種々の実施形態において、前記前進ステップは、連続製造プロセス(例えば、ロールベースのプロセス)の一部として実施される。前記複数の太陽電池は、柔軟性にし得る。一実施形態では、切断しシールすることによって、1つ又は複数の太陽電池の基部に前端を形成し得る。切断しシールすることによって、1つ又は複数の太陽電池の末端に後端を形成し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

本発明の他の態様及び利点は、例示するためにのみ本発明の原理を説明する、以下の図

10

20

30

40

50

面、詳細な説明、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【0035】

上記本発明の先述の及び他の目的、特徴、及び利点は、添付の図面と共に種々の例示的实施形態に関する以下の説明を読むことで、より十分に理解されよう。図面に関しては、種々の図面を通して、同じ符号は概して同じ要素を示している。図面は、必ずしも正確な縮尺率のものではなく、概して、本発明の原理を表す箇所を強調している。

【0036】

例示的实施形態の説明

A. ナノ粒子の低温での相互接続

簡単に上述しているように、一実施形態では、本発明は、比較的低い「焼結」温度（＜約300℃）にて太陽電池繊維の製造を可能とするポリマー連結剤（これ以後「ポリリンカー」）を提供する。用語「焼結」は慣習的に高温（＞約400℃）プロセスを意味するが、本明細書で用いるとき、用語「焼結」とは、温度に特徴をもつものではなく、概して、任意の温度においてナノ粒子を相互接続させるプロセスを意味する。一例示的实施形態では、本発明は、ポリリンカー用いて、薄膜太陽電池内のナノ粒子を相互に接続させる方法を提供する。他の例示的实施形態によれば、当該比較的低温の焼結プロセスによって、柔軟なポリマー基材を用いた太陽電池を製造することが可能となる。柔軟な基材を採用することで、本発明はまた、ロールトゥロールやウェブ連続製造プロセスを採用することを可能にする。

【0037】

図1及び2は、本発明による例示的なポリリンカーの化学構造を図解している。図示した特定のポリリンカー構造は、式 M_xO_y を有するナノ粒子と共に用いるためのものであり、ここで、Mは、例えばチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、タングステン（W）、ニオブ（Nb）、ランタン（La）、タンタル（Ta）、テルビウム（Tb）、あるいはスズ（Sn）であり、x及びyは1以上の整数である。図1の例示的实施形態によれば、ポリリンカー100は、金属酸化物ナノ粒子と構造が類似している鎖構造102、及び $(OR)_i$ 反応性基を含み、ここで、Rは、例えばアセテート基、アルキル基、アルケン基、アルキン基、芳香族基、アシル基、あるいは水素であり、iは1以上の整数である。適切なアルキル基として、限定はしないが、エチル、プロピル、ブチル、及びペンチル基が挙げられる。適切なアルケン基として、限定はしないが、エテン、プロペン、ブテン、及びペンテンが挙げられる。適切なアルキン基として、限定はしないが、エチン、プロピン、ブチン、及びペンチンが挙げられる。適切な芳香族基として、限定はしないが、フェニル、ベンジル、及びフェノールが挙げられる。適切なアシル基には、限定はしないが、アセチル及びベンゾイルが含まれる。加えて、例えば、塩素、臭素、及びヨウ素をはじめとするハロゲンを、 $(OR)_i$ 反応性基の代わりに用いることができる。

【0038】

図2を参照すると、ポリリンカー110は、 $(OR)_i$ 反応性基及び $(OR)_{i+1}$ 反応性基を有する2つの-M-O-M-O-M-O-鎖構造を含む分岐鎖構造を有しており、ここで、Rは、例えば先に列挙した原子、分子あるいは化合物の1つとすることができ、iは1以上の整数である。2つの鎖構造は、金属酸化物ナノ粒子と類似の構造を有している。まとめると、図2に図示された構造は、 $-M(OR)_i-O-(M(OR)_i-O)_n-M(OR)_{i+1}$ で表され、ここでi及びnは1以上の整数である。

【0039】

図3Aは、ポリリンカー304によって M_xO_y ナノ粒子302を相互接続させることで得られた化学構造300を図解している。種々の実施形態において、ポリリンカー304は、それぞれ図1及び2に図示されるポリリンカー100及び110の化学構造を有する。当該例示的实施形態によれば、ナノ粒子302は、室温にてあるいは室温未満で、又は約300℃未満の高い温度にて、当該ナノ粒子302をポリリンカー304と接触させることによって、相互に接続されている。好ましくは、ポリリンカー304は溶媒中に分散されており、それによってナノ粒子302と容易に接触できる。適切な溶媒には、限定はし

ないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素（例えば、クロロホルム）、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。ナノ粒子302の表面水酸基とポリリンカー304のポリマー鎖上のアルコキシ基との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多くのナノ粒子302が互いにブリッジ（即ち、架橋）し、その結果、ナノ粒子302が相互接続するものと考えられている。また、ポリリンカー304の化学構造はナノ粒子302のそれと類似しているため、ナノ粒子302とポリリンカー304との間のブリッジ（即ち、架橋）サイトが少ない場合でさえも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルムの電氣的、機械的特性に比べて優れているそれらを有する高度に相互接続されたナノ粒子フィルムを得ることができる。前記電氣的特性には、例えば、 π 共役を介して、あるナノ粒子から他への電子あるいは正孔の輸送を促進する電子及び／又は正孔伝導特性が含まれる。前記機械的特性には、例えば、改善された柔軟性が含まれる。

10

【0040】

また図3Aを参照すると、低濃度のポリリンカー304、単一のポリリンカー304は、多数のナノ粒子302を架橋させ、架橋ナノ粒子ネットワークを形成することができる。しかしながら、ポリリンカー304ポリマーの濃度を増加させると、より多くのポリリンカー304がナノ粒子302表面に付着し、ポリマーでコーティングされたナノ粒子300が形成される。当該ポリマーコーティングされたナノ粒子300は、当該ポリマーの柔軟性ゆえ、薄いフィルム状に加工することができる。ポリリンカーポリマーとナノ粒子とでは電氣的特性及び構造的特性が類似しているため、当該ポリマーコーティングされたナノ粒子の電氣的特性は殆ど影響を受けないものと考えられる。

20

【0041】

図3Bは、導電体である酸化物層コーティング310を含む柔軟性基材308の上に形成された、図3A記載の相互接続されたナノ粒子フィルム300の例示的实施形態の化学構造306を示している。詳細には、ポリリンカーを用いて、柔軟且つ著しく光透過性である基材308上での当該ナノ粒子フィルム300の形成を促進することができる。本明細書で用いるとき、用語「著しく光透過性である基材」とは、操作波長範囲において、入射可視光の少なくとも約60%を透過させる基材を意味する。柔軟な基材308の例として、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、及びそれらの組合せなどが挙げられる。PET及びPEN基材は、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などの、1つ又は複数の導電性酸化物層コーティング310によって、コーティングすることができる。

30

【0042】

好ましい一実施形態によれば、例示的ポリリンカーを用いることによって、本発明の方法は、400℃よりもかなり低い温度、好ましくは約300℃未満の温度にて、ナノ粒子302を相互に接続させる。そのような温度範囲で処理することによって、さもなければ従来の高温焼結法では破壊的に変異するであろう柔軟な基材308を使用することができる。例示的な一実施形態では、例示的構造306は、約300℃未満の温度にて、ポリリンカー304を用いて基材308上でナノ粒子302を相互に接続させることによって、形成される。他の実施形態では、約100℃未満の温度にて、ポリリンカー304を用いてナノ粒子302を相互に接続させる。さらに他の実施形態では、ナノ粒子302は、およそ室温、常圧、即ち、それぞれ約18～22℃、約760mmHgにて、ポリリンカー304を用いて相互に接続される。

40

【0043】

ナノ粒子が基材上に配置される実施形態では、ポリリンカーの反応性基は、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層と結合する。当該反応性基は、例えば、共有結合、イオン結合及び／又は水素結合を介して、基材、基材コーティング及び／又は基材酸化物層に結合することができる。ポリリンカーの反応性基と基材上の酸化物層との反応は、ポリリンカーを介するナノ粒子と基材との接続に帰着すると考えられる。

50

【0044】

本発明の種々の実施形態によれば、金属酸化物ナノ粒子は、室温にてあるいは室温未満で、又は、約300℃未満の高い温度で、当該ナノ粒子を、適切な溶媒中に分散している適切なポリリンカーと接触させることによって相互に接続される。当該ナノ粒子は、多くの様式でポリリンカー溶液と接触することができる。例えば、ナノ粒子フィルムを基材上に形成し、次いでポリリンカー溶液中に浸漬させることができる。ナノ粒子フィルムを基材上に形成し、当該フィルム上にポリリンカー溶液を噴霧することもできる。ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させ、その溶液を基材上に付着させることもできる。ナノ粒子分散物を調製するために、例えば、マイクロ流体化、損耗 (attritting)、ボールミリングなどの方法を用いることができる。さらに、ポリリンカー溶液を基材上に付着させて、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置することもできる。

【0045】

ポリリンカーとナノ粒子を共に溶液中に分散させる実施形態では、得られるポリリンカー-ナノ粒子溶液を用いて、単一ステップにて基材上に相互接続したナノ粒子フィルムを形成することができる。本実施形態の種々の変更形態において、ポリリンカー-ナノ粒子溶液の粘度は、例えば、スクリーン印刷及びグラビア印刷技術などの印刷技術を用いてフィルム付着を容易に実施できるように選択することができる。ポリリンカー溶液を基材上に付着させ、そのポリリンカー上にナノ粒子フィルムを配置する実施形態では、ポリリンカー濃度は、所望の接着厚さを達成し得るよう適合させ得る。加えて、ナノ粒子フィルムを配置する前に、付着したポリリンカー溶液から余剰の溶媒を除去することができる。

【0046】

本発明は、式 M_xO_y を有する材料からなるナノ粒子の相互接続に限定されるものではない。適切なナノ粒子材料には、限定はしないが、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニオブ、スズ、タンタル、テルビウム、及びタングステンの硫化物、セレン化物、テルル化物、及び酸化物が含まれる。例えば、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 ZrO_2 、 WO_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 SnO_2 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムが、適切なナノ粒子材料である。

【0047】

ポリリンカーは、1つ又は複数の種類の反応性基を備えることができる。例えば、図1-3Bの例示的实施形態は、1種の反応性基ORを示している。しかしながら、ポリリンカーは、数種の反応性基、例えば、OR、OR'、OR''などを備えることができ、その場合、R、R'、R''は1つ又は複数の水素、アルキル、アルケン、アルキン、芳香族、あるいはアシル基であるか、又はOR、OR'、OR''はハロゲン化物である。例えば、ポリリンカーは、 $-[O-M(OR)_i(OR')_j(OR'')_k]-$ 、及び $-[O-M(OR)_i(OR')_j(OR'')_k]-$ などのポリマーユニットを含むことができ、ここで、i、j及びkは1以上の整数である。

【0048】

図4は、例示的ポリリンカー、即ち、二酸化チタン(TiO_2)ナノ粒子と共に使用するためのポリ(n-ブチルチタネート)400の化学構造を示している。ポリ(n-ブチルチタネート)400用の適切な溶媒として、限定はしないが、特に、種々のアルコール、クロロ炭化水素(例えば、クロロホルム)、ケトン、環式及び直鎖のエーテル誘導体、及び芳香族溶媒が挙げられる。好ましくは、溶媒はn-ブタノールである。ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー400は、ブトキシ(OBu)反応性基をもつ分岐-Ti-O-Ti-O-Ti-O-鎖構造を有する。

【0049】

図5Aは、ナノ粒子フィルム500の化学構造を示しており、それは、ポリ(n-ブチルチタネート)ポリリンカー分子504によって相互に接続されている二酸化チタンナノ粒子502から構築されている。 TiO_2 ナノ粒子502の表面水酸基とポリリンカー504のブトキシ基506(又は他のアルコキシ基)との反応によって、非常に安定な共有結合を介して多数のナノ粒子502が互いにブリッジ(即ち、架橋)することができ、その結果、ナノ粒子502は相互に接続される。さらに、ポリリンカー504は TiO_2 の化学構造に類似のそれを有するポリマー材料であるため、ナノ粒子502とポリリンカー504との

ブリッジ（即ち、架橋）サイトがたとえ少なくとも、未焼結あるいは未相互接続のナノ粒子フィルム電気的特性及び機械的特性と比べて優れたそれらを有する、高度に相互接続したナノ粒子フィルム500を得ることができるであろう。

【0050】

図5Bは、ポリリンカー溶液を基材510に適用し、次いでそのポリリンカー504上にナノ粒子502を配置することによって、導電性酸化物層を備える基材510上に形成された、図5A記載のナノ粒子フィルム500の化学構造508を示している。二酸化チタンナノ粒子502を用いる例示的实施例では、ポリ(n-ブチルチタネート)504を含むポリリンカー溶液をn-ブタノール中に溶解させ、基材510に適用する。ポリリンカー504の濃度は、ポリリンカー溶液の所望の付着厚さを達成するように適合させ得る。次いで、二酸化チタンナノ粒子フィルム500を、ポリリンカーでコーティングされた基材510上に配置する。TiO₂ナノ粒子の表面水酸基とポリ(n-ブチルチタネート)504のブトキシ基506（又は他のアルコキシ基）との反応は、ナノ粒子502の相互接続、並びにナノ粒子502と基材510上の酸化物層512との接続に帰着する。

【0051】

図6は、本発明による柔軟な太陽電池600を示しており、それは、第1の柔軟で著しく光透過性である基材609と第2の柔軟で著しく光透過性である基材612との間に配置されている相互接続された感光性ナノ粒子材料603及び電荷輸送材料606を含む。一実施形態では、当該柔軟な太陽電池はさらに、第1の基材609と第2の基材612との間に配置された、触媒作用を示す媒体層615をさらに備える。好ましくは、太陽電池600はまた、基材609及び612の一方あるいは両方の上に配置された導電体618も含む。本明細書で提供されるナノ粒子の相互接続法は、当該基材609及び612に適合し得る温度及び加熱時間にて、柔軟な太陽電池600の構築を可能とする。

【0052】

太陽電池600の、柔軟で著しく光透過性である基材609及び612は、好ましくは、ポリマー材料を含む。適切な基材材料には、限定はしないが、PET、ポリイミド、PEN、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、又はそれらの組合せが含まれる。さらに、基材609及び612は、例えばロールトゥロールやウェブプロセスのような連続製造プロセスによる太陽電池の製造を容易にする材料を含むことができる。基材609及び612は、有色でも無色でもよい。好ましくは、基材609及び612は、無色透明である。基材609及び612は、1つ又は複数の実質的に平坦な表面を有することも、又は実質的に平坦でないようにもすることができる。例えば、平坦でない基材は、曲線のあるいはステップ状の表面（例えば、フレネルレンズを形成するため）を有することも、又は異なるようにパターンニングすることもできる。

【0053】

当該例示的实施形態によれば、導電体618は、基材609及び612の一方又は両方の上に配置される。好ましくは、導電体618は、例えば、ITO、フッ素ドーブドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などのような、著しく光透過性である物質である。一例示的实施形態では、導電体618は、厚さ約100nm～約500nmの層として配置されている。他の例示的实施形態では、導電体618の厚さは、約150nm～約300nmである。当該例示的实施形態のさらに他の形態によれば、ワイヤもしくは導線を導電体618に接続して、太陽電池600を外部負荷に電氣的に接続させることができる。

【0054】

相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、詳しく上述したような、1つ又は複数の金属酸化物ナノ粒子を含むことができる。一実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、平均粒径約2nm～約100nmのナノ粒子を含む。他の実施形態では、相互接続された感光性ナノ粒子材料603は、平均粒径約10nm～約40nmのナノ粒子を含む。好ましくは、ナノ粒子は、約20nmの平均粒径を有する二酸化チタン粒子である。

【0055】

10

20

30

40

50

当該ナノ粒子に広範な感光剤を適用して及び／又は関連させて、相互に接続された感光性ナノ粒子材料603を製造することができる。感光剤は、入射可視光の電気への変換を促進し、それによって所望の太陽電池効果を得ることができる。感光剤は入射光を吸収し、それは、感光剤内での電子励起に帰着する。次いで、励起電子のエネルギーは、感光剤の励起レベルから相互接続されたナノ粒子603の伝導帯へと移動する。この電子の移動は、電荷の効率的分離及び所望の太陽電池効果を生ずる。従って、相互接続されたナノ粒子の伝導帯にある電子が、太陽電池に電気的に接続されている外部負荷を駆動させるために利用可能となる。一例示的实施形態では、感光剤は、相互接続されたナノ粒子603上に吸着（化学吸着及び／又は物理吸着の何れか）し得る。感光剤は、相互接続されたナノ粒子603の表面上、相互接続されたナノ粒子603の全体、あるいはその両方に吸着し得る。当該感光剤は、例えば、その操作範囲波長のフォトン吸収能、相互接続されたナノ粒子603の伝導帯におけるその自由電子（又は正孔）生成能、及びその相互接続されたナノ粒子603との錯体形成能あるいは相互接続されたナノ粒子603に対するその吸着能に応じて、選定される。適切な感光剤として、例えば、カルボキシ基及び／又は水酸基のような官能基を有し、ナノ粒子、例えばTiO₂表面上のTi(IV)サイト、とキレート化し得る色素が挙げられる。適切な色素として、限定はしないが、アントシアニン、ボルフィリン、フタロシアニン、メロシアニン、シアニン、スクアレート (squarate)、エオシン、及びシス-ビス (イソチオシアナト) ビス (2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト) -ルテニウム (II) (「N3 色素」) ; トリス (イソチオシアナト) -ルテニウム (II) -2,2';6',2''-ターピリジン-4,4',4''-トリカルボン酸; シス-ビス (イソシアナト) ビス (2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト) -ルテニウム (II) ビス-テトラブチルアンモニウム; シス-ビス (イソシアナト) ビス (2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト) ルテニウム (II) ; 及びトリス (2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト) ルテニウム (II) ジクロリドなどの金属含有色素が挙げられ、その全てはソラロニクス社から入手可能である。

【0056】

太陽電池の電輸送材料606部分は、太陽電池内で層を形成するか、又は相互接続された感光性ナノ粒子材料603を形成する材料に分散するか、又はその両方の組合せとすることができる。電荷輸送材料606には、基盤電位あるいは電流源から相互接続された感光性ナノ粒子603（及び／又はそれらと関連している感光剤）への電荷の輸送を促進する任意の材料を用いることができる。適切な電荷輸送材料の一般的種類として、限定はしないが、溶媒ベースの液体電解質、高分子電解質、ポリマー電解質、固体電解質、n型、p型輸送物質（例えば、導電性ポリマー）、及びゲル電解質が挙げられ、それらは以下さらに詳しく説明する。

【0057】

電荷輸送材料606には他の選択も可能である。例えば、電解質組成物は、式LiXを有するリチウム塩を含むことができ、ここで、Xはヨウ化物、臭化物、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、トリフルオロメチルスルホネート、又はヘキサフルオロホスフェートである。一実施形態では、電荷輸送材料606は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、有機及び／又は無機のレドックス系が含まれる。当該系の例には、限定はしないが、セリウム (III) 硫化物/セリウム (IV)、臭化ナトリウム/臭素、ヨウ化リチウム/ヨウ素、Fe²⁺/Fe³⁺、Co²⁺/Co³⁺、及びビオロゲンが含まれる。さらに、電解質溶液は式M_iX_jを有し、ここでi及びjは1以上である。Xはアニオンであり、MはLi、Cu、Ba、Zn、Ni、ランタニド、Co、Ca、Al、及びMgから成る群から選択される。適切なアニオンには、限定はしないが、塩化物、過塩素酸塩、チオシアン酸、トリフルオロメチルスルホネート、及びヘキサフルオロホスフェートが含まれる。

【0058】

いくつかの例示的实施形態では、電荷輸送材料606は、ポリマー電解質を含む。一形態では、ポリマー電解質には、ポリ (ビニルイミダゾリウムハロゲン化物) 及びヨウ化リチウムが含まれる。他の形態では、ポリマー電解質には、ポリ (ビニルピリジニウム塩)

が含まれる。さらに他の実施形態では、電荷輸送材料606は、固体電解質を含む。一形態では、固体電解質には、ヨウ化リチウム、ヨウ化ピリジニウムが含まれる。他の形態では、固体電解質には、置換イミダゾリウムヨウ化物が含まれる。

【0059】

種々の例示的实施形態によれば、電荷輸送材料606は、様々な種類のポリマー高分子電解質を含むことができる。一形態では、当該高分子電解質は、重量で約5%~約100%（例えば、5~60%、5~40%、あるいは5~20%）のポリマー、例えばイオン伝導性ポリマーと、重量で約5%~約95%、例えば約35~95%、60~95%、あるいは80~95%の可塑剤と、約0.05M~約10Mのレドックス電解質、例えば約0.05M~約10M、例えば0.05~2M、0.05~1M、あるいは0.05~0.5Mの有機又は無機ヨウ化物と、約0.01M~1M、例えば0.05~5M、0.05~2M、あるいは0.05~1Mのヨウ素を含む。イオン伝導性ポリマーとして、例えば、ポリエチレンオキサ이드（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（アクリル酸）（PMMA）、ポリエーテル、及びポリフェノールが挙げられる。適切な可塑剤の例として、限定はしないが、炭酸エチル、炭酸プロピレン、炭酸塩混合物、有機リン酸塩、ブチロラクトン、及びジアルキルフタレートが挙げられる。

【0060】

好ましくは、柔軟な太陽電池600はまた、基材609及び612の間に配置された、触媒作用を示す媒体層615を備える。当該例示的实施形態では、触媒作用を示す媒体層615は、電荷輸送材料606と電気接触している。当該触媒作用を示す媒体層615には、例えば、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、活性炭、パラジウム、白金、あるいは正孔輸送ポリマー（例えば、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン及びポリアニリン））が含まれる。好ましくは、触媒作用を示す媒体層615はさらに、チタン、あるいは他の適切な金属を含み、それによって、基材及び／又は基材コーティングに対する、当該触媒作用を示す媒体層の接着が促進される。好ましくは、当該チタンは、厚さ約10オングストロームの領域として又は層として配置される。一実施形態では、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約13オングストローム~約35オングストロームの白金層を含む。他の実施形態では、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約15オングストローム~約50オングストロームの白金層を含む。他の実施形態では、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約50オングストローム~約800オングストロームの白金層を含む。好ましくは、触媒作用を示す媒体615は、厚さ約25オングストロームの白金層を含む。

【0061】

他の態様では、本発明はまた、例えば、ロールトゥロールプロセスやウェブプロセスなどの連続製造プロセスを用いて基材上に相互接続された金属酸化物ナノ粒子の層を形成する方法も提供する。これらの方法を用いて、例えばDSSCを製造することができる。例えば、連続的且つコスト効果の高いアセンブリラインプロセスを用いる、多数のDSSCを製造する現行プロセスは、いくらよく見ても、非常に困難である。DSSCの連続アセンブリプロセスに関する困難性は、一般的に剛体でありガラスや金属のような耐熱性材料を典型的に含む電池支持体、即ち基材に起因し得る。この第1の理由は、熔融ナノ結晶を製造するための高温焼結プロセス（典型的に、約400~500℃）に関する。剛体基材材料は、まさにその特性によって、概して、連続製造プロセスにそれ自体向いておらず、むしろよりコストのかかるバッチプロセスに向いている。

【0062】

図7は、図6で示した太陽電池を形成するのに使用し得る、一例示的实施形態の連続製造プロセス700を示している。本例示的实施形態によれば、相互接続されたナノ粒子フィルムは、ローラ708を用いて製造を実施している際に連続的に前進する、周期的に前進する、及び／又は不規則に前進する進行基材シート705上に形成される。当該例示的实施形態では、太陽電池の1つの電極の基礎として機能する導電体材料710が、進行基材705上に配置される。種々の実施形態において、導電体材料710は、熱的蒸発法あ

るいは低温スパッタリングによって、基材705のターゲット領域上に配置することができる。加えて、導電体材料710は、例えば、真空蒸着によっても配置することができる。

【0063】

図7に示す例示的实施形態によれば、感光性ナノ粒子材料715が次に配置される。上述のように、感光性ナノ粒子材料715は、進行基材シート705上に、ポリリンカーと金属酸化物ナノ粒子とを含む溶液を適用することによって形成させることができる。ポリリンカーナノ粒子溶液は、限定はしないが、浸漬タンク、押し出しコーティング、噴霧コーティング、スクリーン印刷、及びグラビア印刷をはじめとする、任意の適切な技術によって適用することができる。他の例示的实施形態では、ポリリンカー溶液及び金属酸化物ナノ粒子を別々に進行基材シート705に適用して、感光性ナノ粒子材料715を形成することができる。一例示的实施形態では、ポリリンカー溶液を進行基材705に適用し、そして金属酸化物ナノ粒子（好ましくは、溶媒中に分散している）を前記ポリリンカー上に配置する。他の例示的实施形態では、金属酸化物ナノ粒子（好ましくは、溶媒中に分散している）を進行基材705に適用し、そしてポリリンカー溶液を前記ナノ粒子に適用することで、感光性ナノ粒子材料715を形成することができる。図6に関して上述したように、広範な感光剤をナノ粒子に適用して及び／又は関連させて、感光性ナノ粒子材料715を製造することができる。

【0064】

感光性ナノマトリクス材料715の配置後、所望の最終製品に応じて、基材シート705をさらなる処理位置へと前進させることができる。本例示的实施形態によれば、基盤電位あるいは電流源から感光性ナノ粒子材料715への電荷の輸送を促進する電化輸送材料720が配置される。電荷輸送材料720は、例えば、噴霧コーティング、ローラコーティング、ナイフコーティング、あるいはブレードコーティングによって適用することができる。電荷輸送材料720は、イオン伝導性ポリマー、可塑剤、及びヨウ化物とヨウ素との混合物を含む溶液を形成させて調製することができる。前記ポリマーには機械的及び／又は寸法的安定性をもたらす；前記可塑剤はゲル／液体相転移温度に寄与し；前記ヨウ化物とヨウ素はレドックス電解質として機能する。

【0065】

再度図7を参照すると、次いで、太陽電池内の光励起された分子から放出された電子の輸送を促進する、触媒作用を示す媒体層725が配置される。その後、第2の導電体層730が配置される。当該第2の導電体層730は、太陽電池の第2の電極の基礎として機能する。次いで、第2の柔軟な基材735の巻きを解き、進行シート705に適用することで、連続製造プロセス700を用いて太陽電池を完成させることができる。超音波断片化装置740を用いて、複数の太陽電池の前端及び後端を同時に切断しシールし、それによって太陽電池モジュールを形成する。当該超音波断片化法は、後により詳しく述べる。

【0066】

二酸化チタンナノ粒子を含むDSSCに関する、本発明のさらなる例示的实施例を以下に挙げる。以下の実施例は、例示的なものであり、限定する意図はない。従って、本発明は、限定はしないが、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、チタン酸ナトリウム、及びニオブ酸カリウムナノ粒子をはじめとする、広範なナノ粒子に適用することができることを理解されたい。加えて、本発明は、例えば、DSSC以外の広範な用途に用いるための、金属酸化物や半導体コーティングのような、相互接続されたナノ粒子の形成に適用可能であることを理解されたい。

【実施例1】

【0067】

ポリリンカーの浸漬コーティングによる適用

本例示的实施例では、以下のようにして、DSSCを形成した。二酸化チタンナノ粒子フィルムを、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド上にコーティングした。ポリリンカー溶液は、ポリ（n-ブチルチタネート）の1%（重量で）n-ブタノール溶液であった。本

実施形態では、溶媒中でのポリリンカー濃度は、5重量%未満であることが好ましかった。粒子を相互に接続させるために、ナノ粒子フィルムコーティングされたスライドをポリリンカー溶液に15分間浸漬し、次いで、150℃にて30分間加熱した。次いで、当該ポリリンカー処理されたTiO₂フィルムに、 3×10^{-4} のN3色素溶液を用いて、1時間、感光性付与を実施した。次いで、ポリリンカー処理されたTiO₂フィルムによってコーティングされたスライドから、デュポン社から入手可能な2milのSURLYN 1702ホットメルト接着剤を用いて、三ヨウ化物系液体レドックス電解質をTiO₂フィルムコーティングされたスライドと白金コーティングされたSnO₂:Fガラススライドとの間に挟むことによって、0.6cm²の太陽電池を製造した。白金コーティングの厚さは、およそ60nmであった。当該電池は、AM 1.5という太陽光シミュレータ条件（即ち、強度1000W/m²の光の照射）において、3.33%もの高い太陽光変換効率を示した。完成した太陽電池は、平均太陽光変換効率（「 η 」）3.02%；平均開回路電圧（「 V_{oc} 」）0.66V；平均短絡電流（「 I_{sc} 」）8.71mA/cm²、及び平均曲線因子（fill factor）0.49（0.48～0.52）を示した。図8は、浸漬コーティングされた太陽電池に関する電流-電圧曲線802を示すグラフ800を図示している。

【実施例2】

【0068】

ポリリンカー-ナノ粒子溶液の適用

本例示的实施例では、n-ブタノール中の二酸化チタン（P25、およそ80%のアナターゼと20%のルチル結晶TiO₂ナノ粒子を含むチタニアであり、デグッサーハルス社から入手可能）懸濁物5.0mLを、n-ブタノール1mL中にポリ（n-ブチルチタネート）0.25gを含有するものに添加した。本実施形態では、ポリリンカー-ナノ粒子溶液中のポリリンカー濃度は、約50重量%未満であるのが好ましかった。懸濁物の粘度は、明らかな粒子の分離なしに、ミルク状から歯磨き状にまで変化した。湿り時のフィルム厚さを定める厚さ60μmのテープを備えたガードナーナイフを用いて、当該ペーストをバターニングされたSnO₂:Fでコーティングされたガラススライド上に分散させた。当該コーティングを室温で乾燥させ、フィルムを形成させた。次いで、空気乾燥されたフィルムを150℃で30分間加熱処理し、溶媒を除去し、N3色素の 3×10^{-4} Mエタノール溶液を用いて一晚感光性付与を実施した。当該感光性付与された光電極を所望の寸法に切断し、白金（厚さ60nm）コーティング処理したSnO₂:Fでコーティングされたガラススライドと三ヨウ化物系液体電解質との間に挟んだ。完成した太陽電池は、AM 1.5条件で6つの電池に関して、平均 η が2.9%（2.57～3.38%）であった。平均 V_{oc} は0.68V（0.66～0.71V）であり、平均 I_{sc} は8.55mA/cm²（7.45～10.4mA/cm²）であり、平均曲線因子は0.49（0.48～0.52）であった。図9は、ポリリンカー-ナノ粒子溶液から形成された太陽電池に関する電流-電圧曲線902を示すグラフ900を図示している。

【実施例3】

【0069】

ポリリンカーを用いずに製造されたDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量37.5%の二酸化チタン（P25）懸濁水溶液を、マイクロ流体化器（microfluidizer）を用いて調製し、コーティングされたガラススライド上にそれ自体コーティングされているフッ素処理されたSnO₂導電性電極（15オーム/cm²）上に、スピニングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃で15分間加熱処理した。スライドオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の 3×10^{-4} Mエタノール溶液中に約1時間浸漬した。感光性の付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃にて乾燥させた。当該感光性光電極を小片（活性領域0.7cm x 0.5～1cm）に切断し、白金コーティング処理されたSnO₂:F-透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジン含有して成る液体電解質を、光電極と白

金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によって適用した。こうして構築された光電池は、AM 1.5という条件にて平均太陽光変換効率が約3.83%であった。これらの電池の、AM 1.5条件での η 及び太陽電池特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、最大電力出力時の電圧（「 V_m 」）、及び最大電力出力時の電流（「 I_m 」）を、表1の列Aに記載している。図10は、ポリリンカーを用いずに形成された太陽電池に関する電流-電圧曲線1002を示すグラフ1000を図示している。

【0070】

【表1】

	A	B	C	D	E
	未処理	0.1% ポリマー溶液	0.4% ポリマー溶液	1% ポリマー溶液	2% ポリマー溶液
η (%)	平均=3.83 (3.37-4.15)	平均=4.30 (4.15-4.55)	平均=4.55 (4.4-4.82)	平均=4.15 (3.48-4.46)	平均=4.15 (3.7-4.58)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均=10.08 (8.88-10.86)	平均=10.96 (10.44-11.5)	平均=10.60 (9.79-11.12)	平均=11.00 (10.7-11.28)	平均=11.24 (10.82-11.51)
V_{oc} (V)	平均=0.65 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.6-0.7)	平均=0.71 (0.69-0.74)	平均=0.7 (0.69-0.71)	平均=0.69 (0.68-0.71)
V_m (V)	平均=0.454 (0.43-0.49)	平均=0.46 (0.43-0.477)	平均=0.50 (0.47-0.53)	平均=0.45 (0.4-0.47)	平均=0.44 (0.42-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均=8.4 (7.5-8.96)	平均=9.36 (8.75-9.71)	平均=9.08 (8.31-9.57)	平均=9.14 (8.70-9.55)	平均=9.28 (8.66-9.97)

【実施例4】

【0071】

種々の濃度のポリリンカー溶液を用いて製造したDSSC電池

本例示的实施例では、固形物含有量約37.5%のP25懸濁物をマイクロ流体化器を用いて調製し、フッ素処理されたSnO₂導電性電極（15オーム/cm²）によってコーティングされたガラススライド上にスピンコーティングした。当該二酸化チタンコーティングされたスライドを約15分間空気乾燥し、150℃にて15分間加熱処理した。当該二酸化チタンコーティングされた導電性ガラススライドを、n-ブタノール中にポリ（n-ブチルチタネート）を含んで成るポリリンカー溶液中に5分間浸漬させ、それによって、ナノ粒子を相互接続（多結合）させた。5分後、そのスライドをポリリンカー溶液から取り出し、約15分間空気乾燥し、オープン内で150℃にて15分間加熱処理して、溶媒を除去した。当該スライドをオープンから取り出し、約80℃にまで冷却し、N3色素の3×10⁻⁴Mエタノール溶液中に約1時間浸漬した。当該感光性付与された二酸化チタン光電極を色素溶液から取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で乾燥させた。当該感光性光電極を小片（活性領域0.7cm×0.5-1cm）に切断し、白金コーティング処理されたSnO₂:F-透明な導電性ガラススライド間に挟んだ。3-メトキシプロピロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっきされた導電性電極との間に毛管作用によって適用した。構築された太陽電池の、AM 1.5条件での η 及び太陽電池特性 I_{sc} 、 V_{oc} 、 V_m 、及び I_m を表1に、0.1wt%溶液に関しては列Bに、0.4wt%溶液に関しては列Cに、1wt%溶液に関しては列Dに、2wt%溶液に関しては列Eに、記載している。図10は、ポリリンカーを用いて形成した太陽電池に関する電流-電圧曲線1008を図示している。

【実施例5】

【0072】

修飾溶液

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた透明な導電性酸化物によってコーティングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法によって調製した。当該チタン酸化物によりコーティングされた導電性ガラススライドを、n-ブタノール中に0.01Mのポリ（n-ブチルチタネート）を含んで成るポリリンカー溶液で5

10

20

30

40

50

分間処理し、ナノ粒子を相互に接続させた。ポリリンカー溶液から取り出した後、当該スライドを約5分間空気乾燥させた。その後、当該スライドを、修飾剤溶液中に約1分間浸漬させた。使用した修飾剤溶液は、1:1の水/エタノール混合物、1:1の水/エタノール混合物中に t -ブチルピリジンを1M含んで成る溶液、1:1の水/エタノール混合物中にHClを0.05M含んで成る溶液であった。当該スライドのうち1つを加湿器からの蒸気で15秒間処理した。当該スライドを15分間空気乾燥し、150℃で15分間加熱処理して溶媒を除去し、次いでN3色素の 3×10^{-4} M エタノール溶液中に約1時間浸漬した。当該感光性光電極を、白金めっき処理された $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド間に挟み、3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mの t -ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を用いて太陽電池特性を検討した。酸は、これら光電池の光伝導性及び効率を向上させるのに役立つと考えられる。本実施例の電池のAM 1.5条件での η 及び太陽電池特性を表2に、以下のように記載している。即ち、修飾剤溶液に浸漬させず且つポリリンカー溶液で処理されていないスライド(列A)；修飾剤中には浸漬させていないが、ポリリンカー溶液では処理されたスライド(列B)；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中に浸漬させたスライド(列C)；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中に t -ブチルピリジンを1M含んで成る溶液中に浸漬させたスライド(列D)；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで1:1の水/エタノール混合物中にHClを0.05M含んで成る溶液中に浸漬させたスライド(列E)；はじめにポリリンカー溶液で処理し、次いで加湿器からの水蒸気で処理したスライド(列F)。

【0073】

【表2】

	A	B	C	D	E	F
	未処理	0.01M TiBut で処理	1:1 EtOH/H ₂ O で処理	1M t -BuPy/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	0.05M HCl/1:1 EtOH/H ₂ O で処理	加湿器からの 水蒸気で 15秒間処理
η (%)	平均=3.92 (3.75-4.15)	平均=4.41 (4.12-4.74)	平均=4.11 (4.06-4.15)	平均=4.34 (4.27-4.38)	平均=4.67 (4.61-4.73)	平均=4.41 (4.38-4.45)
V_{oc} (V)	平均=0.66 (0.66-0.67)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.65 (0.64-0.65)	平均=0.65 (0.64-0.66)	平均=0.66 (0.65-0.66)	平均=0.66 (0.66-0.67)
I_{sc} (mA/cm ²)	平均=9.97 (9.48-10.56)	平均=12.57 (11.7-13.22)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=11.85 (11.21-12.49)	平均=12.51 (12.15-12.87)	平均=11.63 (11.25-12.01)
V_m (V)	平均=0.468 (0.46-0.48)	平均=0.434 (0.4-0.457)	平均=0.44 (0.43-0.45)	平均=0.45 (0.44-0.456)	平均=0.457 (0.453-0.46)	平均=0.45 (0.44-0.46)
I_m (mA/cm ²)	平均=8.36 (7.85-8.89)	平均=10.08 (9.57-10.37)	平均=9.27 (9.01-9.53)	平均=9.52 (9.22-9.75)	平均=10.23 (10.17-10.29)	平均=9.67 (9.38-9.96)

【実施例6】

【0074】

相互接続後の150℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーティングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法によって調製した。当該スライドを、 n -ブタノール中にポリ(n -ブチルチタネート)を0.01M含んで成るものに30秒間浸漬させ、15分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オーブン内で150℃で10分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層にN3色素溶液を用いて1時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて40℃で10分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域0.7cm x 0.7cmの太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mの t -ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 η 3.88% (3.83、3.9及び3.92)、平均 V_{oc} 0.73V (0.73、0.74及び0.73V)、及び平均 I_{sc} 9.6mA/cm

² (9.88、9.65及び9.26)、を示し、これらは全てAM 1.5の条件時のものである。

【実施例7】

【0075】

相互接続後の70℃への加熱

本例示的实施例では、二酸化チタンコーティングされた、透明な導電性酸化物でコーティングされているガラススライドを、実施例4記載のスピンコーティング法で調製した。当該スライドを、n-ブタノール中にポリ(n-ブチルチタネート)を0.01M含んで成るものに30秒間浸漬させ、15分間空気乾燥した。その後、当該スライドを、オーブン内で70℃で10分間加熱処理した。加熱処理されたチタン酸化物層にN3色素溶液を用いて1時間感光性を付与し、エタノールで洗浄し、スライド加熱器を用いて40℃で10分間加熱した。当該感光性光電極を切断して、活性領域0.7cm x 0.7cmの太陽電池にし、白金めっき処理された導電性電極間に挟んだ。3-メトキシブチロニトリル中に1MのLiI、0.05Mのヨウ素、及び1Mのt-ブチルピリジンを含有して成る液体電解質を、光電極と白金めっき処理された導電性電極との間に毛管作用によって適用した。当該光電池は、平均 η 3.62% (3.55、3.73及び3.58)、平均 V_{oc} 0.75V (0.74、0.74及び0.76V)、及び平均 I_{sc} 7.96mA/cm² (7.69、8.22及び7.97)、を示し、これらは全てAM 1.5の条件時のものである。

【実施例8】

【0076】

柔軟で透明な基材上での形成

本例示的实施例では、厚さ約200 μ m、約5インチx8フィート四方のPET基材を、ITOでコーティングし、ループコート機(loop coater)に乗せた。n-ブタノール中に二酸化チタン(固形物含有量25%のP25)を含んで成る懸濁物18.0mLと、n-ブタノール10mL中にポリ(n-ブチルチタネート)0.5gを含んで成るものを、インライン(in-line)で混合し、ITOコーティングされたPETシート上にコーティングした。配置後、当該コーティングを約50℃にて約1分間加熱した。次いで、当該相互接続したナノ粒子層を、N3色素の 3×10^{-4} M エタノール溶液によりコーティングし、色素増感を実施した。

【0077】

B. DSSC用のゲル電解質

他の例示的实施形態によれば、本発明は、複数の錯体を形成し得る分子(即ち、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドを備える分子)と、リチウムイオンなどの金属イオンを用いてゲル化されているレドックス電解質溶液とを含む電解質組成物を提供する。複数の錯体を形成し得る化合物は、典型的に、複数のサイトで金属イオンと錯体を形成し得る有機化合物である。電解質組成物は、可逆的レドックス化学種とすることができ、それはそれ自体で液体であるか、又はレドックス化学種の溶媒として機能し還元-酸化反応サイクルに関与しない非レドックス活性溶媒中に溶解している固体成分であり得る。例として、通常の有機溶媒及びレドックス活性イオンを含有しない熔融塩が挙げられる。レドックス化学種の例としては、例えば、特にヨウ素/三ヨウ化物、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Co^{2+}/Co^{3+} 、及びピオロゲンが挙げられる。当該レドックス成分は、全ての熔融塩をはじめとする、非水性溶媒中に溶解する。ヨウ化物系熔融塩、例えばメチルプロピルイミダゾリウムイオジド、メチルブチルイミダゾリウムイオジド、メチルヘキシルイミダゾリウムイオジドなど、は、それら自体がレドックス活性でありそれら自体でレドックス活性液体として用いることができるか、又は通常の有機溶媒あるいは酸化-還元反応サイクルに関与しない熔融塩のような非レドックス活性物質で希釈することができる。多座配位無機リガンドもまた、ゲル化化合物源に用いることができる。

【0078】

図11は、金属イオンを用いてゲル化された電解質の例示的实施形態を示している。リ

チウムイオンがポリ（4-ビニルピリジン）と錯体を形成していることが示されている。リチウムイオンと有機化合物、本例では複数のサイトでリチウムイオンと錯体化し得るポリ（4-ビニルピリジン）、を用いて、適切な電解質溶液をゲル化させることができる。本発明に従って調製された電解質組成物は、少量の水、溶解ヨウ化物塩、有機ポリマー、及び他の適切な化合物を含むことができ、それはリチウムなどの金属イオンを添加するとゲルになる。ゲル状電解質は、個々の柔軟な太陽電池、在来の太陽電池、太陽電池繊維、相互接続された太陽電池モジュール、及び他の適切なデバイスに組み入れることができる。図11の点線は、適切な金属イオンの導入後に電解質溶液及び有機化合物成分がゲル化する際に太陽電池ゲル電解質内で生じている結合を表している。

【0079】

複数のサイトで金属イオンと錯体を形成することができ、且つ本発明での使用に適している有機化合物の非包括的なリストとして、種々のポリマー、スターバースト/デンドリマー分子、及び複数の基、例えば、ウレタン、エステル、エチレン/プロピレンオキサイド/イミンセグメント、ピリジン、ピリミジン、N-オキサイド、イミダゾール、オキサゾール、トリアゾール、ビピリジン、キノリン、ポリアミン、ポリアミド、尿素、 β -ジケトン、及び β -ヒドロキシケトン、を備える他の分子、が挙げられる。

【0080】

より一般的には、種々の実施形態において、複数の錯体を形成し得る分子としては、錯体を形成し得る2つ又はより多くのリガンドあるいは束縛基（ligating group）を持つポリマー分子あるいは小さな有機分子を採用することができる。束縛基とは、電子密度の高い少なくとも1つのドナー原子、例えば、特に酸素、窒素、硫黄、あるいは三価のリン、を含み、且つ適切な金属イオンと共に単座配位錯体又は多座配位錯体を形成する、官能基である。束縛基は、非ポリマー物質あるいはポリマー物質の側鎖あるいは主鎖部分の何れかに存在することができ、又は、デンドリマーあるいはスターバースト分子の一部として存在することができる。単座配位リガンドの例として、例えば、特に、エチレンオキシ、アルキルオキシ基、ピリジン、及びアルキルイミン化合物、が挙げられる。2座及び多座配位リガンドの例として、ビピリジン、ポリピリジン、ウレタン基、カルボキシレート基、及びアミドが挙げられる。

【0081】

本発明の種々の実施形態によれば、リチウムイオン含有ゲル電解質1100を有する色素増感太陽電池は、室温であるいは室温未満で、又は約300℃未満の高い温度で、製造される。当該温度は、約100℃未満とすることができ、好ましくは、電解質溶液のゲル化は、室温、標準圧力にて実施する。種々の例示的实施形態において、電解質溶液の粘度は、例えばスクリーン印刷技術及びグラビア印刷技術のような印刷技術を用いた際のゲル電解質の付着が容易となるように調節することができる。リチウムイオンと種々のリガンドとの錯体は高温で破壊することができ、それによって、DSSCベースの太陽電池モジュールの製造時に、ゲル電解質組成物は容易に処理され得る。他の金属イオンもまた、熱可逆的又は熱不可逆的ゲルを形成するのに用いることができる。適切な金属イオンの例として、 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ln^{3+} （又は他のランタニド）、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、及びリガンドと錯体を形成する任意の金属が挙げられる。

【0082】

図12は、有機ポリマー、即ちポリエチレンオキサイド（PEO）とリチウムイオンとの錯体形成によって形成されたゲル電解質1200を示している。PEOポリマーセグメントは、リチウムイオンと錯体を形成しており、互いに架橋しているように表されている。他の実施形態では、種々のポリマー鎖と錯体を形成している金属イオンを可逆レドックス電解質化学種に組み入れて、ゲル化を促進することができる。当該組合せから得られるゲル電解質組成物は、太陽電池繊維、太陽電池、及び電氣的に相互接続された太陽電池モジュールなどの種々の太陽電池実施形態での使用に適している。

【0083】

再び図6を参照すると、電荷輸送材料606は、複数のサイトにて、金属イオンと錯体

10

20

30

40

50

を形成し得る有機化合物を含有する電解質組成物、即ちリチウムのような金属イオンと電解質溶液、を含んでいる。これらの物質を組合せることで、電荷輸送材料606層での使用に適したゲル状電解質組成物を生成することができる。一実施形態では、当該電荷輸送材料606は、レドックス系を含む。適切なレドックス系には、有機及び／又は無機のレドックス系が含まれる。そのような系の例として、限定はしないが、硫化セリウム(III)/セリウム(IV)、臭化ナトリウム/臭素、ヨウ化リチウム/ヨウ素、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、及びピオロゲンが挙げられる。

【0084】

ゲル電解質組成物を含むDSSCに関するものとして本発明のさらなる例示的实施例を以下に挙げる。以下の例示的实施例で使用される光電極は、以下の手順に従って調製した。水性の、チタニア懸濁物（懸濁物調製技術を用いて全固形物含有量30-37%となるように調製されたP25）を、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされたガラススライド（15オーム/ cm^2 ）上にスパンキャスト（spun cast）した。酸化チタンの典型的な厚さは、およそ8 μm であった。コーティングされた当該スライドを室温で空気乾燥させ、450℃にて30分間焼結させた。当該スライドを約80℃にまで冷却した後、スライドをN3色素の $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ エタノール溶液中に1時間浸した。スライドを取り出し、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて40℃で約10分間乾燥させた。当該スライドを切断して、活性領域約0.7 cm x 0.7 cm四方の電池とした。調製したゲルを、ガラス棒を用いて光電極上に適用し、白金コーティングされた、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされている導電性ガラススライド間に差し込んだ。当該電池の性能を、AM 1.5という太陽シミュレータ条件（即ち、強度1000 W/ m^2 の光の照射）にて測定した。

【実施例9】

【0085】

標準のイオン性液体ベース電解質組成物におけるヨウ化リチウムの効果

本例示的实施例では、標準の、イオン性の液体ベースレドックス電解質組成物には、99%（重量で）のイミダゾリウムヨウ化物系イオン性液体及び1%の水（重量で）を含んで成り、0.25 Mのヨウ素及び0.3 Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせたものを使用した。種々の実験的検討において、ヨウ素濃度が少なくとも0.10 Mである電解質溶液が、最も良い太陽光変換効率を示した。標準の組成物では、イオン性液体として、ブチルメチルイミダゾリウムイオジド（MeBuImI）を用いた。光起電力は、ヨウ素濃度が上昇するにつれて低下したが、光伝導性と変換効率はヨウ素濃度が少なくとも0.25 Mになるまでは上昇した。標準の組成物にヨウ化リチウムを添加すると、太陽電池特性 V_{oc} 、 I_{sc} 及び η が向上した。従って、リチウムは、ゲル化剤として用いられるだけでなく、それは、総合的な太陽電池効率を改善するよう機能し得る。表3は、太陽電池特性へのLiIの効果をもとめて記載している。

【0086】

【表3】

	標準	標準 + 1 wt% LiI	標準 + 2 wt% LiI	標準 + 3 wt% LiI	標準 + 5 wt% LiI
η (%)	2.9 %	3.57	3.75	3.70	3.93
V_{oc} (V)	0.59	0.61	0.6	0.6	0.61
I_{sc} (mA/ cm^2)	10.08	11.4	11.75	11.79	12.62
V_m (V)	0.39	0.4	0.39	0.4	0.39
I_m (mA/ cm^2)	7.44	9.02	9.64	9.0	10.23

【0087】

曲線因子（「FF」）が以下で参照されるが、それは、開回路電圧と短絡電流との積に対する太陽光変換効率の比、即ち $FF = \eta / [V_{oc} * I_{sc}]$ から算出することができる。

【実施例10】

【0088】

太陽電池特性の向上に対するカチオンの効果

太陽電池特性の向上がリチウムの存在によるものなのか、ヨウ化物の存在によるものなのかを確かめるために、リチウム、カリウム、セシウム及びテトラプロピルアンモニウムイオジドをはじめとするカチオンと関連している種々のヨウ化物を用いて、制御された実験的検討を実施した。ヨウ化物濃度は、 $376\mu\text{mol}/\text{グラム}$ 標準電解質組成物に調整した。用いた標準組成物は、99%のMeBuImIと1%の水とを含み、0.25Mのヨウ素と0.3Mのメチルベンズイミダゾールと組み合わせられた混合物であった。標準電解質組成物1グラム当たり $376\mu\text{mol}$ の種々のヨウ化物塩を、当該電解質中に溶解させた。LiIは、完全に溶解するのを認めた。他の塩は溶解するのに長い時間を要し、実験的試験の経過時間では完全には溶解しなかった。種々のカチオンを含む調製した電解質を用いて、DSSCベースの太陽電池を製造した。表4は、太陽電池特性に対する種々のカチオンの効果を示している。表4の第2列から明らかなように、他のカチオンは太陽電池特性の向上に寄与しなかったものの、 Li^+ イオンは標準の調合物と比較して改善された太陽電池特性を示した。

【0089】

【表4】

	標準	標準 + LiI	標準 + NPr ₄ I	標準 + KI	標準 + CsI
η (%)	3.23	4.39	2.69	3.29	3.23
V_{oc} (V)	0.58	0.65	0.55	0.58	0.6
I_{sc} (mA/cm ²)	10.96	12.03	9.8	9.91	10.14
V_m (V)	0.36	0.44	0.36	0.4	0.4
I_m (mA/cm ²)	8.96	9.86	7.49	8.25	8.32

【実施例11】

【0090】

イオン性液体の種類の影響

本発明の一態様において、MeBuImIベース電解質組成物が、MePrImIベース電解質より僅かに良く機能することを見出した。加えて、表5に示すように、MeBuImIとMePrImIとの1/1混合物がMeBuImIよりもよい性能を示すことが実験結果から実証された。

【0091】

【表5】

	MeBuImI ベースの標準電解質組成物1 グラム当たり $376\mu\text{M}$ の LiI	MeBuImI/MePrImI ベースの標準電解質 組成物1グラム当たり $376\mu\text{M}$ の LiI
η (%)	3.64	3.99
V_{oc} (V)	0.63	0.63
I_{sc} (mA/cm ²)	11.05	11.23
V_m (V)	0.42	0.42
I_m (mA/cm ²)	8.69	9.57

【実施例12】

【0092】

ジブロモ化合物の代わりに、Liを用いた組成物Aのゲル化

本例示的实施例では、0.09Mのヨウ素を、99.5重量%の1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオジド及び0.5重量%の水からなる混合溶媒中に溶解させることによって、組成物Aを調製した。次いで、当該組成物A 10g中に、含窒素化合物であるポリ(4-ビニルピリジン) (「P4VP」) 0.2gを溶解させた。さらに、得られた組成物A溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサン 0.2gを溶解させ、それによって、ゲル電解質の前駆体である電解質組成物を得た。

【0093】

(i) 2wt%のP4VPと、(ii) 99.5%のMePrImI及び0.5%の水からなる混合物

を含んで成る電解質組成物中に、5 wt %のヨウ化リチウム（標準電解質組成物1グラム当たり $376 \mu\text{mol}$ のリチウム塩）をゲル化剤として使用すると、すぐにゲル化が起きた。当該Li誘導ゲルを収容しているバイアルを上下に振っても、ゲルは流れるようには動かなかった。ジプロモ化合物を用いる方法では、架橋領域が液体中に懸濁している、層分離した電解質が生成し、それは流れるように動いた（ 100°C にて30分間ゲル化した後でさえも）。LiIを含有する組成物AとLiIを含有しない組成物Aの太陽電池特性の比較を、以下の表6及び7に与えた。その結果から、DSSCベースの太陽電池の製造に適している実用的なゲルはリチウムイオンを用いて得ることができ、それはまた太陽電池特性をも向上させることがわかる。

【0094】

【表6】

	ジプロモヘキサンを含む組成物 A	2wt.% P4VP を含む組成物 A	MeBuImI ベースの電解質 + 2wt.% P4VP + 5wt.% LiI
η (%)	2.6	3.04	3.92
V_{oc} (V)	0.59	0.58	0.65
I_{sc} (mA/cm ²)	9.73	10.0	11.45
V_m (V)	0.38	0.38	0.42
I_m (mA/cm ²)	6.82	8.04	9.27

【0095】

【表7】

	(a) 組成物 A; MePrImI:水=99.5:0.5 2% P4VP 及び 0.09M ヨウ素含む	(b) (a)と同じ組成物 但し、5wt% LiI 含む
物性	赤みを帯びた流体；よく流れる	非分散ゲル；流れない；ガラス棒で力を加えることで薄くすることができる
効率	2.53 %	3.63 %
V_{oc}	0.55 V	0.62 V
I_{sc}	9.82 mA/cm ²	12.29 mA/cm ²
V_m	0.343 V	0.378 V
FF	0.47	0.47

【実施例13】

【0096】

DSSCの効率及び光起電力に対するリチウム塩アニオンの影響

リチウムの対イオンの影響を検討するために実験を行い、リチウムがDSSCの総合効率を高める明らかな役割を有することが分かった。電池の太陽電池特性を検討するために、MePrImI、1%の水、0.25Mのヨウ素及び0.3Mのメチルベンズイミダゾールを含有する電解質組成物1グラム当たり、 $376 \mu\text{mol}$ のLiI、LiBr、及びLiClを用いた。これらの電解質を含む電池の太陽電池特性を、表8に与えた。

【0097】

【表8】

	LiI を含む電解質組成物	LiBr を含む電解質組成物	LiCl を含む電解質組成物
効率	3.26 %	3.64 %	3.71 %
V_{oc}	0.59 V	0.62 V	0.65 V
I_{sc}	10.98 mA/cm ²	11.96 mA/cm ²	11.55 mA/cm ²
V_m	0.385 V	0.4 V	0.40 V
FF	0.5	0.49	0.49

【実施例 14】

【0098】

非活性化 (passivation) 及びDSSCの改善された効率と光起電力

太陽電池分野では、非活性化という用語は、太陽電池の電解質内部の化学種への電子輸送を減少させる処理を意味する。非活性化は、典型的に、ナノ粒子層を、*t*-ブチルピリジンのメトキシプロピオニトリル溶液あるいは他の適切な化合物中に浸すことによって処理することを包含する。太陽電池の、チタニアスポンジなどのナノマトリクス層の色素処理後、当該ナノマトリクス層には、色素が吸着し損なった領域が存在し得る。非活性化処理をDSSCに対して実施することで、典型的に、色素が付着していない領域に還元剤が存在する結果、可逆的な電子輸送反応が終端してしまうのを回避することができる。典型的な非活性化処理は、種々のリチウム塩及び／又は他のアルカリ金属塩を含有するイオン性液体組成物がDSSC中に用いられる場合は、必要とならないようである。非活性化処理を実施せず、リチウムの塩化物塩を用いることで、0.65 Vより高い光起電力が達成される。

【0099】

本例示的实施例では、DSSCは、それを*t*-ブチルピリジンの10 wt % メトキシプロピオニトリル溶液中に15分間浸すことによって、非活性化される。非活性化後、DSSCを、40℃に保たれたスライド加熱器を用いて約10分間乾燥させた。MePrImI、1%の水、0.3 Mのメチルベンズイミダゾール、及び0.25 Mのヨウ素を含む電解質組成物は、本検討において使用した標準電解質組成物1グラム当たり376 μmol のLiI、LiBr、及びLiClを用いてゲル化した。*t*-ブチルピリジンベースの非活性化剤を電解質に適用することによって、DSSCの光起電力は向上したが、光伝導性の低下によってDSSCの効率は低下した。表9は、種々のリチウムハロゲン化物を含む電解質の太陽電池特性に対する、非活性化の影響をまとめて記載している。

【0100】

【表9】

	LiI でゲル化した電解質	LiBr でゲル化した電解質	LiCl でゲル化した電解質
効率	3.5 %	3.65 %	3.85 %
V_{oc}	0.61 V	0.63 V	0.65 V
I_{sc}	10.96 mA/cm ²	11.94 mA/cm ²	11.75 mA/cm ²
V_m	0.395 V	0.4 V	0.405 V
FF	0.52	0.49	0.5

【実施例 15】

【0101】

ポリビニルピリジンを含む電解質組成物をゲル化する際のリチウムの役割、並びにゲル化能への他のアルカリ金属イオンの効果

リチウムカチオンは、2 wt %という少量においても、錯体形成可能ポリマー、例えばP4VP、を含むイオン性液体組成物をゲル化する際に、特異な効果を有する。ナトリウム、カリウム及びセシウムなどの他のアルカリ金属を用いることで、ゲル化実験を実施した。ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、ヨウ化セシウムなどのアルカリ金属塩を、プロピルメチルイミダゾリウムイオジド (MePrImI)、1%の水、0.25 Mのヨウ素、及び0.3 Mのメチルベンズイミダゾールを含む電解質組成物の一部に添加した。ヨウ化リチウム含有組成物のみが、用いた実験条件にてゲル化した。ナトリウム、カリウム、及びセシウムを含有する残りの3つの組成物は、用いた実験条件ではゲル化しなかった。他の用い得るゲル化塩は、カルシウム、マグネシウム、及び亜鉛などの二価金属、あるいはアルミニウムや他の遷移金属イオンなどの三価金属である。

【実施例 16】

【0102】

イオン性液体電解質ゲルへのヨウ素及びリチウム濃度の影響

本例示的实施例では、MeBuImI、ヨウ素、及び 2 wt % の P4VP を含む電解質組成物にリチウム塩を添加して、ゲルを調製した。当該ゲルの太陽電池特性を、高温焼結した、N3 色素で増感された酸化チタン光電極と白金めっきされた $\text{SnO}_2:\text{F}$ でコーティングされているガラススライドを用いて試験した。LiI 及び LiCl の両方が、少量（2 % で十分）の P4VP のような錯体形成可能ポリマーを含むイオン性液体ベースの組成物をゲル化させた。メチルベンズイミダゾールを欠いた組成物では、リチウムは光起電力に影響を及ぼさなかった。5 wt % は、イオン性液体、及び 99 wt % のブチルメチルイミダゾリウムイオジド、1 wt % の水、0.3 M のメチルベンズイミダゾール、及び 0.25 M のヨウ素からなる混合物 1 グラム当たり、約 $376 \mu\text{mol}$ のリチウム塩を含む組成物に相当する。従って、1 wt % は、イオン性液体組成物 1 グラム当たり $376 / 5 = 75 \mu\text{mol}$ のリチウム塩に相当する。太陽電池特性を、表 10 にまとめて記載している。

【0103】

【表 10】

	5 % LiI	2.5 % LiI	5 % LiCl	2.5 % LiCl
0.05 M ヨウ素	$\eta = 1.6 \%$ $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.89 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.445 \text{ V}$	$\eta = 1.23 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 4.21 \text{ mA}$ $FF = 0.495$ $V_m = 0.415 \text{ V}$	$\eta = 0.64 \%$ $V_{oc} = 0.59 \text{ V}$ $I_{sc} = 2.95 \text{ mA}$ $FF = 0.36$ $V_m = 0.4 \text{ V}$	$\eta = 1.19 \%$ $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ $I_{sc} = 3.87 \text{ mA}$ $FF = 0.53$ $V_m = 0.426 \text{ V}$
0.1 M ヨウ素	$\eta = 1.22 \%$ $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$ $I_{sc} = 6.46 \text{ mA}$ $FF = 0.39$ $V_m = 0.349 \text{ V}$	$\eta = 1.29 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 5.12 \text{ mA}$ $FF = 0.45$ $V_m = 0.386 \text{ V}$	$\eta = 2.83 \%$ $V_{oc} = 0.57$ $I_{sc} = 9.04 \text{ mA}$ $FF = 0.55$ $V_m = 0.422 \text{ V}$	$\eta = 2.06 \%$ $V_{oc} = 0.58$ $I_{sc} = 7.14 \text{ mA}$ $FF = 0.5$ $V_m = 0.42 \text{ V}$
0.25 M ヨウ素	$\eta = 2.58 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.49 \text{ mA}$ $FF = 0.41$ $V_m = 0.338 \text{ V}$	$\eta = 3.06 \%$ $V_{oc} = 0.55 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.78 \text{ mA}$ $FF = 0.52$ $V_m = 0.36 \text{ V}$	$\eta = 3.4 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 11.32 \text{ mA}$ $FF = 0.54$ $V_m = 0.369 \text{ V}$	$\eta = 2.6 \%$ $V_{oc} = 0.56 \text{ V}$ $I_{sc} = 10.18 \text{ mA}$ $FF = 0.46$ $V_m = 0.364 \text{ V}$

【実施例 17】

【0104】

ゲル化能へのポリマー濃度の影響、及びレドックス電解質ゲルの太陽電池特性

本例示的实施例では、ゲル粘度及び太陽電池特性へのその影響を検討するために、ポリマー濃度を変化させた。本検討には、電解質組成物として、99 % の MeBuImI、1 % の水、0.25 M のヨウ素、0.6 M の LiI、及び 0.3 M のメチルベンズイミダゾールを含んでなる混合物を用いた。ポリマー、即ち P4VP、の濃度は、1 % から 5 % にまで変化させた。1 % の P4VP を含む電解質組成物は、当該ゲルを収容するバイアルを下方に振った際にゆっくりと流れるように動いた。2 %、3 %、及び 5 % のゲルは、流れるように動かなかった。5 % の P4VP を含むゲルは、2 % P4VP 調製物と比較した際、ずっと固体状であるようにみえた。表 11 は、検討した種々の P4VP 濃度を有する当該ゲルの太陽電池特性をまとめて記載している。

【0105】

結果から、P4VP 含有量を増やして粘度を高めても太陽電池特性は変化しないことがわかる。従って、ゲルの粘度は、太陽電池特性の低下を起こすことなく、調節することができる。メチルベンズイミダゾールは、高い η を実現するために必要とされる場合がある。0.25 M にまでヨウ素濃度を高めることによってまた、効率が向上する。0.25 M を

越えると、光起電力は急激に低下し、総合効率も低下する。セリウム、ナトリウム、カリウム、あるいはテトラアルキルアンモニウムイオンのような他の金属イオンあるいはカチオンは、効率の向上に寄与することを見出されておらず、電解質溶液のゲル化も引き起こさなかった。さらに、リチウムに加え、塩化物アニオンが、メチルベンズイミダゾールを含む組成物の光起電力を低下させることなく光起電力を高めることで、効率を向上させることが見出された。

【0106】

【表11】

太陽電池特性	1 % P4VP	2 % P4VP	3 % P4VP	5 % P4VP
η (%)	3.23	3.48	3.09	3.19
I_{sc} (mA/cm ²)	10.74	10.42	12.03	10.9
V_{oc} (V)	0.59	0.59	0.6	0.61
V_m (V)	0.39	0.4	0.38	0.40
I_m (mA/cm ²)	8.27	8.69	8.07	8.03
FF	0.51	0.57	0.43	0.48

10

20

【0107】

C. 共増感剤 (co-sensitizer)

例示的な一実施形態によると、上記感光剤は、第1の増感剤と第2の電子ドナー化学種、即ち「共増感剤」を含む。第1の感光性付与色素と共増感剤と一緒にあるいは別々に添加することで、図6に示す、相互接続された感光性ナノ粒子材料603を形成することができる。図6に関して上述したように、感光性付与色素は、入射可視光の電気への変換を促進し、それによって、所望の太陽電池効果が生ずる。例示的な一実施形態では、共増感剤は、好ましくは、(1)窒素原子の自由電子対と該窒素原子が結合している芳香族環の混成軌道との共役、及び電子移動後に、これらの混成軌道によって生じ得るカチオンラジカルの共鳴安定性、並びに(2)共安定性付与剤を半導体酸化物に固定化する機能を有する、カルボキシやホスフェートのような配位結合基、を含む。適切な共増感剤の例として、限定はしないが、芳香族アミン(例えば、トリフェニルアミン及びその誘導体など)、カルバゾール、及び他の縮合環類似体が挙げられる。

30

【0108】

再び図6を参照すると、当該共増感剤は、相互接続された感光性ナノ粒子材料603の伝導帯に電気的に接続されている。適切な配位結合基として、限定はしないが、カルボキシレート基、ホスフェート基、又は例えばオキシムあるいはアルファクトエノラートのようなキレート基が挙げられる。

40

【0109】

以下の表12-18は、共増感剤を感光性付与色素と共に高温焼結されたあるいは低温相互接続されたチタニア表面上に共吸着させると太陽電池効率が向上することを示す結果を与える。表12-16では、AM 1.5という太陽光シミュレータ条件(即ち、強度1000 W/m²の光の照射)を用いて、キャラクタリゼーションを実施した。3-メトキシプロパニトリル中に1 MのLiI、1 Mのt-ブチルピリジン、0.5 MのI₂を含んで成る液体電解質を採用した。表中に示したデータから、低温で相互接続された(表15、17及び18)チタニアナノ粒子及び高温で相互接続された(表12、13、14及び16)チタニアナノ粒子の両方に関して、1つ又は複数の操作電池パラメータが向上することがわかる。記載した太陽電池特性には、 η 、 V_{oc} 、 I_{sc} 、FF、 V_m 、及び I_m が含まれる。共増感剤に対する増感剤の比は、感光剤溶液中の感光剤の濃度に基づく。

50

【0110】

特に、共増感剤の濃度が色素濃度の約50m o l %未満である場合に、芳香族アミンが、色素増感チタニア太陽電池の電池性能を向上させることが見出された。好ましい芳香族アミンの一般的な分子構造の例を、図13及び14に示している。好ましくは、共増感剤の濃度は、約1%～約20m o l %であり、より好ましくは、約1m o l %～約5m o l %である。

【0111】

図13Aは、共増感剤として機能し得る化学構造1300を図示している。分子1300は、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着する。上述のように、Aは、カルボン酸基あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。図13Bは、構造1300の詳細な実施形態1310、即ちDPABA（ジフェニルアミノ安息香酸）、であり、ここで、A=C00Hである。図13Cは、Aがカルボキシ誘導体C00Hである、DEAPA（N',N-ジフェニルアミノフェニルプロピオン酸）と称される別の具体的なアミン1320を図示している。

【0112】

図14Aは、共増感剤あるいは感光性付与色素の何れとしても機能し得る化学構造1330を示している。当該分子は、500nmより大きな照射は吸収せず、その配位結合基あるいはキレート基、即ちA、を介して、ナノ粒子層表面に吸着している。Aは、カルボン酸あるいはその誘導体、ホスフェート基、オキシムあるいはアルファケトエノラートとし得る。R₁及びR₂は、それぞれ、フェニル基、アルキル基、置換フェニル基、ベンジル基とすることができる。好ましくは、当該アルキルは、1～10の炭素を含む。図14Bは、構造1330の具体的実施形態1340、即ちDPACA（2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジンカルボン酸）、を図示しており、ここでR₁及びR₂はフェニルであり、AはC00Hである。

【0113】

DPACA1340は、以下のように合成することができる。酢酸 60mlを収容している凝縮器及び攪拌格子を備えた100ml丸底フラスコに、4-アセチル安息香酸 1.49g（9.08mm o l）、4-N,N-ジフェニルベンズアルデヒド 1.69g（6.18mm o l）、及び酢酸アンモニウム 5.8g（75.2mm o l）を添加した。当該溶液を、窒素下で攪拌しつつ、5時間加熱乾留した。反応物を室温にまで冷却し、水 150ml中に注ぎ、それをジクロロメタン 150mlで抽出した。当該ジクロロメタンを、ロータリエバポレータによって、分離、蒸発除去し、黄色油が生成した。次いで、当該油をシリカゲルカラム上で4%メタノール/ジクロロメタンを用いて溶離させ、オレンジ色の固形物である生成物を得た。当該固形物をメタノールで洗浄し、真空乾燥して、2,6ビス（4-安息香酸）-4-（4-N,N-ジフェニルアミノ）フェニルピリジン（DPACA） 0.920gを得た。融点は199～200℃であり、λ_{max}は421nmであり、分子吸光係数Eは39200Lm o l⁻¹cm⁻¹であった。当該構造は、NMR分光器によって確認された。

【0114】

表12は、高温焼結され、1mMのN3色素溶液及び3種の濃度のDPABA中に一晚浸漬させて感光性を付与したチタニアに関する結果を示している。表12はまた、平均ηが、好ましい20/1（色素/共増感剤）比の場合に最も高いことも示している。

【0115】

【表 1 2】

一般条件	条件	I-V 特性							
		電池 面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	1mM N3/EtOH	0.44	0.62	6.69	0.44	8.38	0.56	2.91	
色素溶媒 EtOH	一晚	0.52	0.64	6.81	0.43	8.59	0.54	2.94	
	対照用	0.54	0.63	6.95	0.41	8.72	0.52	2.84	
	平均	0.50	0.63	6.82	0.43	8.56	0.54	2.90	0.05
色素集合体 N3, DPABA	1mM N3, 0.05M DPABA 含有 EtOH	0.50	0.64	7.70	0.45	9.31	0.58	3.43	
焼結温度 450℃, 30 分	一晚	0.53	0.64	7.40	0.45	9.30	0.56	3.31	
	20/1	0.50	0.64	7.70	0.45	9.38	0.57	3.44	
	平均	0.51	0.64	7.60	0.45	9.33	0.57	3.39	0.07
薄膜厚さ TiO ₂ -10 μm	1mM N3, 1mM DPABA 含有 EtOH	0.53	0.63	7.21	0.41	8.58	0.55	2.96	
	一晚	0.50	0.63	6.75	0.44	8.23	0.57	2.97	
	1/1	0.42	0.63	7.11	0.44	8.67	0.57	3.13	
	平均	0.48	0.63	7.02	0.43	8.49	0.56	3.02	0.10
電解質	1mM N3, 10mM DPABA 含有 EtOH	0.33	0.58	4.95	0.42	6.02	0.60	2.08	
AM 1.5D, C1 太陽	一晚	0.52	0.60	5.51	0.42	6.67	0.58	2.31	
	1/10	0.49	0.60	5.53	0.42	6.72	0.58	2.32	
薄膜前処理	平均	0.45	0.59	5.33	0.42	6.47	0.58	2.24	0.14

10

【0116】

表 1 3 は、電池に光照射しつつカットオフフィルタ（第 3 及び第 4 の見出し）を用いて、その I-V 特性を試験した場合の結果を示している。表 1 3 はまた、電池の効率が、DPABA の存在時になお改善されることを示しており、これは、フィルタのない場合のその効果が単に DPABA による UV 光の吸収、その後の電荷注入に起因するものではないことを示唆している。図 1 5 は、本発明の一例示的实施形態による太陽電池をキャラクタリゼーションするために用いたカットオフフィルタの吸光度対波長のプロット 1 3 5 0 を示している。図 1 6 は、DPABA に関する、吸光度対波長のプロット 1 3 6 0 を示しており、それは 400 nm 未満のものを吸収している。カットオフフィルタの吸光度が大きいため、光はほとんど DPABA の吸収バンドに到達しない。

【0117】

20

【表 1 3】

条件	I-V 特性							
	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
1 mM N3 含有 EtOH —晩対照用	0.49	0.70	8.62	0.46	11.02	0.51	3.97	
	0.49	0.70	8.13	0.45	10.20	0.51	3.66	
	0.49	0.73	7.93	0.51	9.69	0.57	4.04	
	0.49	0.71	8.23	0.47	10.30	0.53	3.89	0.20
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 —晩	0.49	0.71	9.05	0.46	11.53	0.51	4.16	
	0.49	0.71	9.24	0.46	11.56	0.52	4.25	
	0.49	0.71	9.39	0.46	11.50	0.53	4.32	
平均	0.49	0.71	9.23	0.46	11.53	0.52	4.24	0.08
1 mM N3 含有 EtOH —晩対照用	0.49	0.69	6.35	0.47	7.83	0.55	4.26	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm ²
	0.49	0.69	6.05	0.46	7.44	0.54	3.98	
	0.49	0.72	5.74	0.52	6.94	0.60	4.27	
平均	0.49	0.70	6.05	0.48	7.40	0.56	4.17	0.17
1mM N3 0.05mM DPABA 含有 EtOH, 20/1 —晩	0.49	0.70	6.73	0.47	8.21	0.55	4.52	455nm カットオフ フィルタ使用 70 mW/cm ²
	0.49	0.70	6.74	0.47	8.19	0.55	4.53	
	0.49	0.70	6.74	0.49	8.25	0.57	4.72	
平均	0.49	0.70	6.74	0.48	8.22	0.56	4.59	0.11

10

20

30

【0 1 1 8】

表 1 4 は、トリフェニルアミン自体（即ち、カルボキシなどのチタニア錯体形成基不含の）を添加しても、上記条件下ではほとんど効率が向上しないことを示している。

【0 1 1 9】

【表 1 4】

条件	I-V 特性							
	cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3 含有 EtOH, 一晚	0.49	0.70	7.96	0.45	9.82	0.52	3.58	
	0.49	0.71	8.09	0.48	9.58	0.57	3.88	
	0.49	0.70	7.47	0.48	8.83	0.58	3.59	
平均	0.49	0.70	7.84	0.47	9.41	0.56	3.68	0.17
0.5 mM N3, 0.025 mM TPA 含有 EtOH 一晚 20/1	0.49	0.69	7.44	0.45	9.21	0.53	3.35	
	0.49	0.69	7.61	0.47	9.75	0.53	3.58	
	0.49	0.69	6.98	0.45	8.56	0.53	3.14	
平均	0.49	0.69	7.34	0.46	9.17	0.53	3.36	0.22
0.5 mM N3, 2.0 mM TPA 含有 EtOH 一晚 1/4	0.49	0.68	4.62	0.44	5.66	0.53	2.03	
	0.49	0.66	4.18	0.45	5.38	0.53	1.88	
	0.49	0.66	4.51	0.45	5.82	0.53	2.03	
平均	0.49	0.67	4.44	0.45	5.62	0.53	1.98	0.09

10

20

【0 1 2 0】

表 1 5 は、低温で相互接続されたチタニアを用いると効果があること、並びに 20 / 1 (色素 / 共増感剤) の比が好ましいこと、を示している。

【0 1 2 1】

【表 1 5】

条件	I-V 特性							
	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚対照用	0.49	0.73	8.32	0.50	10.56	0.54	4.16	
	0.51	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.56	0.47	10.65	0.52	4.02	
平均	0.50	0.72	8.34	0.49	10.50	0.53	4.06	0.09
0.5 mM N3, 0.0125 mM DPABA 含有 EtOH, 40/1, 一晚	0.49	0.73	8.55	0.51	10.48	0.57	4.36	
	0.53	0.72	8.53	0.50	11.00	0.54	4.27	
	0.49	0.74	8.08	0.54	10.96	0.54	4.36	
平均	0.50	0.73	8.39	0.52	10.81	0.55	4.33	0.06
0.5 mM N3, 0.017mM DPABA 含有 EtOH, 30/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.49	11.31	0.54	4.44	
	0.49	0.75	8.64	0.52	10.97	0.55	4.49	
	0.52	0.73	8.19	0.52	10.88	0.54	4.26	
平均	0.50	0.74	8.63	0.51	11.05	0.54	4.40	0.12
0.5 mM N3, 0.025 mM DPABA 含有 EtOH, 20/1, 一晚	0.50	0.75	8.57	0.52	11.56	0.51	4.46	
	0.49	0.74	8.88	0.52	11.45	0.54	4.62	
	0.53	0.74	9.01	0.51	12.08	0.51	4.60	
平均	0.51	0.74	8.82	0.52	11.70	0.52	4.56	0.09
0.5 mM N3, 0.5 mM DPABA 含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.72	8.85	0.48	10.78	0.55	4.25	
	0.51	0.74	8.62	0.47	10.37	0.53	4.05	
	0.50	0.75	8.38	0.49	10.02	0.55	4.11	
平均	0.50	0.74	8.62	0.48	10.39	0.54	4.14	0.10
0.5 mM N3, 5mM DPABA 含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.49	0.68	7.56	0.44	9.09	0.54	3.33	
	0.51	0.69	7.62	0.46	9.34	0.54	3.51	
	0.49	0.67	7.25	0.45	8.84	0.55	3.26	
平均	0.50	0.68	7.48	0.45	9.09	0.54	3.36	0.13

10

20

30

40

【0 1 2 2】

表 1 6 は、共増感剤に対する色素の比を 20 / 1 に保ちつつ、高濃度の N3 色素を用いて感光性を付与した、高温焼結されたチタニアに関する結果を示している。見出し 1 及び 2 は、共増感剤によって電池性能が向上することを示している。見出し 3 は、DPABA のみの増感剤としての効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自身が増感剤として機能することを実証している。

【0 1 2 3】

【表 16】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池 面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
吸着温度 RT℃	8mM N3 / 非プロ トン性極性溶媒	0.49	0.68	8.51	0.44	10.07	0.55	3.74	
		0.49	0.67	8.28	0.44	9.75	0.56	3.64	
色素溶媒 非プロトン 性極性溶媒	1 時間 対照用	0.49	0.68	9.16	0.42	10.80	0.52	3.85	
		平均	0.49	0.68	8.65	0.43	10.21	0.54	3.74
	8mM N3, 0.4mM DPABA 含有非プロ トン性極性溶媒 20/1 1 時間	0.49	0.68	9.52	0.44	11.18	0.55	4.19	
		0.49	0.68	9.96	0.44	11.59	0.56	4.38	
		0.49	0.65	9.81	0.42	12.13	0.52	4.12	
		平均	0.49	0.67	9.76	0.43	11.63	0.54	4.23
	5mM DPABA 含有 非プロトン性極性 溶媒 一晚	0.49	0.55	1.02	0.42	1.22	0.64	0.43	
		0.49	0.55	0.94	0.41	1.13	0.62	0.39	
		0.49	0.58	0.89	0.44	1.07	0.63	0.39	
		平均	0.49	0.56	0.95	0.42	1.14	0.63	0.40

10

【0124】

表 17 は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し 5 は、増感剤としての DPACA 単独の効果を示しており、低い強度の UV 照射を含む完全な太陽光スペクトルを照射された際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

20

【0125】

【表 17】

I-V 特性								
条件	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FF	η %	σ
0.5 mM N3/EtOH, 一晚 対照用	0.51	0.73	8.40	0.50	10.84	0.53	4.20	
	0.53	0.72	8.13	0.49	10.30	0.54	3.98	
	0.50	0.72	8.77	0.47	10.87	0.53	4.12	
平均	0.51	0.72	8.43	0.49	10.67	0.53	4.10	0.11
0.5 mM N3, 0.01 mM DPACA含有 EtOH, 50/1, 一晚	0.49	0.73	8.10	0.51	10.39	0.54	4.13	
	0.50	0.74	7.95	0.50	10.01	0.54	3.98	
	0.49	0.72	8.10	0.50	9.85	0.57	4.05	
平均	0.49	0.73	8.05	0.50	10.08	0.55	4.05	0.03
0.5 mM N3, 0.02 mM DPACA含有 EtOH, 25/1, 一晚	0.49	0.74	8.38	0.50	10.48	0.54	4.19	
	0.52	0.73	8.18	0.48	9.74	0.55	3.93	
	0.49	0.76	8.08	0.54	9.45	0.61	4.36	
平均	0.50	0.74	8.21	0.51	9.89	0.57	4.16	0.22
0.5 mM N3, 0.5 mM DPACA含有 EtOH, 1/1, 一晚	0.49	0.73	9.07	0.46	11.31	0.51	4.17	
	0.49	0.75	7.41	0.53	9.24	0.57	3.93	
	0.52	0.76	7.93	0.52	9.12	0.59	4.12	
平均	0.50	0.75	8.14	0.50	9.89	0.56	4.07	0.13
0.5 mM N3, 5.0 mM DPACA含有 EtOH, 1/10, 一晚	0.56	0.73	6.36	0.49	7.59	0.56	3.12	
	0.52	0.73	6.63	0.49	7.84	0.57	3.25	
	0.50	0.72	6.53	0.49	7.59	0.59	3.20	
平均	0.53	0.73	6.51	0.49	7.67	0.57	3.19	0.07
5.0 mM DPACA含有 EtOH, 一晚	0.43	0.65	3.12	0.49	3.77	0.62	1.53	
	0.45	0.65	2.93	0.49	3.51	0.63	1.44	
	0.49	0.66	2.83	0.49	3.40	0.62	1.39	
平均	0.46	0.65	2.96	0.49	3.56	0.62	1.45	0.07

10

20

30

40

【0126】

表18は、低温で相互に接続されたチタニアに関する結果を示している。見出し6は、増感剤としてのDEAPA単独の効果を示しており、低い強度のUV照射を含む完全な太陽光スペクトルが照射される際には、当該物質それ自体が増感剤として機能することを実証している。

【0127】

50

【表 18】

一般条件	I-V 特性								
	条件	電池面積 cm ²	V _{oc} V	I _m mA/cm ²	V _m V	I _{sc} mA/cm ²	FP	η %	σ
吸着温度 RT℃	0.5mM N3/EtOH 一晚	0.51	0.72	8.67	0.49	10.60	0.56	4.25	
		0.49	0.75	8.15	0.47	10.50	0.49	3.83	
色素溶媒 EtOH	対照用 平均	0.49	0.74	8.74	0.44	10.63	0.49	3.85	
		0.50	0.74	8.52	0.47	10.58	0.51	3.97	0.24
色素集合体 N3, DEAPA	0.5mM N3, 0.01mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.70	8.68	0.44	11.00	0.50	3.82	
		0.52	0.71	8.57	0.45	11.11	0.49	3.86	
焼結温度 120℃, 10 分	50/1 一晚	0.50	0.72	8.40	0.45	10.61	0.49	3.78	
		平均	0.50	0.71	8.55	0.45	10.91	0.49	3.82
フィルム厚さ TiO ₂ -7μm	0.5mM N3, 0.02mM DEAPA 含有 EtOH	0.51	0.74	8.90	0.44	10.92	0.48	3.92	0.04
		0.53	0.73	8.76	0.44	10.51	0.50	3.85	
液体	25/1 一晚	0.49	0.73	8.40	0.45	10.21	0.51	3.78	
		平均	0.51	0.73	8.69	0.44	10.55	0.50	3.83
電解質 AM 1.5D, C1 太陽	0.5mM N3, 0.5mM DEAPA 含有 EtOH	0.49	0.71	8.94	0.43	10.78	0.50	3.84	0.07
		0.51	0.71	8.83	0.44	10.37	0.53	3.89	
フィルム前処理	1/1 一晚	0.50	0.70	8.18	0.42	9.71	0.51	3.44	
		平均	0.50	0.71	8.65	0.43	10.29	0.51	3.72
	0.5mM N3, 5.0mM DEAPA 含有 EtOH	0.52	0.60	0.88	0.45	1.08	0.61	0.40	0.25
		0.49	0.59	0.71	0.44	0.85	0.62	0.31	
	1/10 一晚	0.49	0.59	0.75	0.44	0.91	0.61	0.33	
		平均	0.50	0.59	0.78	0.44	0.95	0.62	0.33
	5.0mM DEAPA 含有 CHCl ₃	0.49	0.54	0.41	0.42	0.49	0.65	0.17	0.04
		0.49	0.54	0.35	0.39	0.46	0.55	0.14	
	一晚	0.51	0.52	0.45	0.40	0.52	0.67	0.18	
		平均	0.50	0.53	0.40	0.40	0.49	0.62	0.16

10

20

【0128】

D. 半導体酸化物調合物

他の例示的实施形態では、本発明は、上述のような、低温で半導体酸化物ナノ粒子を相互に接続させて形成されるDSSCに使用するための、半導体酸化物調合物を提供する。半導体酸化物調合物は、室温でコーティングすることができ、約50℃～約150℃の温度で乾燥させると、透明な導電性酸化物(TCO)でコーティングされたプラスチック基材に対して好ましい接着性を有する機械的に安定な半導体ナノ粒子フィルムが得られる。一実施形態では、相互に接続された感光性ナノ粒子603からなるナノ粒子半導体は、酢酸を用いて又は用いずに、水中に分散させた市販のTiO₂、ポリマー結合剤から形成される。使用されるポリマー結合剤として、限定はしないが、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ヒドロキシエチルセルロース(HOEC)、ヒドロキシプロピルゼルロース、ポリビニルアルコール(PVA)及び他の水溶性ポリマーが挙げられる。ポリマーに対する半導体酸化物粒子、例えばTiO₂、の比は、重量で約100:0.1～100:20、好ましくは重量で約100:1～100:10とし得る。調合物中に酢酸が存在することは、TCOコーティングされた基材に対する当該コーティングの接着性を向上させるのに役立つ。しかしながら、酢酸は、本発明の本態様に必須ではなく、酢酸を含まない半導体酸化物分散物も満足に機能する。他の実施形態では、TiO₂ナノ粒子は、例えば、PV P、ビュツバル(butvar)、エチルセルロースなどのようなポリマー結合剤と共に、例えば、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒中に分散している。

30

40

【0129】

他の例示的实施形態では、半導体酸化物コーティングの機械的完全性及びこれらのコーティングに基づく色素増感電池の太陽電池性能は、架橋剤を用いて半導体ナノ粒子を相互に接続させることによってさらに改善することができる。上記ポリリンカーをこの目的のために使用することができる。これらの架橋剤は、例えば、チタニアコーティング調合物に直に、又はエタノール、イソプロパノール、あるいはブタノールなどの有機溶媒中の溶

50

液としてのチタニアコーティングを乾燥させるための後続のステップにおいて、適用することができる。例えば、次いで当該フィルムを約70℃～約140℃まで加熱すると、TiO₂ナノ粒子間のTiO₂ブリッジの形成を導く。好ましくは、本例のポリリンカー濃度は、チタニア基準で約0.01～約20重量%である。

【0130】

E. 半導体プライマー層コーティング

他の例示的实施形態では、本発明は、半導体酸化物材料、並びに基材材料上に半導体酸化物ナノ粒子層をコーティングしてDSSCを形成する方法を提供する。図17は、本発明による、コーティングプロセスの例示的实施形態1370を示している。本例示的实施形態では、基材材料1376を、半導体酸化物からなる第1のプライマー層1382でコーティングし、次いで、該プライマー層1382上に半導体酸化物ナノ粒子1388の懸濁物をコーティングする。プライマー層1382は、真空コーティングされた半導体酸化物フィルム（例えば、TiO₂フィルム）を含むことができる。あるいはまた、プライマー層1382は、半導体酸化物（例えば、TiO₂、SnO₂）の微粒子を含む薄いコーティングを含むことができる。プライマー層1382はまた、ポリリンカーあるいは前駆体溶液、その一例は上記図4に記載のチタニウム（IV）ブトキシドポリマー400である、からなる薄層を含むことができる。本発明の例示的な一実施形態によれば、基材材料1376は、図6記載の第1の柔軟で著しく光透過性である基材609である。加えて、基材材料1376は、透明で、導電性の、プラスチック基材である。本例示的实施形態によれば、ナノ粒子1388の懸濁物は、図6の相互に接続された感光性ナノ粒子材料603である。薄いフィルム状の、微粒子状の、あるいは前駆体溶液状の、特にSnO₂、TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅及びZnOをはじめとする多数の半導体金属酸化物を、真空コーティング、スピンコーティング、ブレードコーティング又は他のコーティング法を用いて、プライマー層コーティングとして使用することができる。

【0131】

プライマー層1382は、層1388のようなナノ構造の半導体酸化物フィルムの基材材料1376に対する接着性を改善する。当該プライマー層を備えるDSSCでは性能の向上することが確認されており、以下に説明する。この向上は、半導体酸化物ナノ粒子（又は、光電極）と透明な導電性酸化物でコーティングされたプラスチック基材との間の接着性の改善、並びにより高い短絡耐性から得られる。

【0132】

本発明の本態様の種々の例示的实施形態の実施例を、二酸化チタンナノ粒子層を備えるDSSCに関して、以下に述べる。

【実施例18】

【0133】

TiO₂ナノ粒子光電極のためのプライマー層として真空コーティングされたTiO₂

本例示的实施例では、厚さ2.5nm～100nmの薄いTiO₂フィルムを、ポリエステル（ここでは、PET）基材上にコーティングされているITO層の上に、真空下でスパッタコーティングした。水ベースのTiO₂（平均粒子径21nmのP25）スラリーを、スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PETと未加工のITO/PET（即ち、スパッタコーティングされた薄いTiO₂を含まない部分）の両方の上にスピンコーティングした。コーティングされたフィルムを、ポリ[Ti(OBu)₄]のブタノール溶液中に浸漬させ、次いで120℃で2分間熱処理した。低温反応性相互接続フィルムを、非プロトン性の極性溶媒ベースのN3色素溶液（8mM）中に2分間配置した。白金（Pt）対向電極、I⁻/I₃⁻液体電解質、2milのSURLYN、及び銅導電性テープを備える太陽電池を作製した。太陽光シミュレータを用いて、I-V特性の測定を実施した。

【0134】

スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PET上にP25スラリーをコーティングして得たナノ構造のTiO₂フィルムの接着性は、未加工のITO/PET上のフィルムより優れていた。スパッタコーティングされた薄いTiO₂を有するITO/PET上に調製されたPV電池は、

未加工のITO/PET上のそれらと比較して、より良い太陽電池性能を示すことも確認された。曲線因子の向上も同様に達成された。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、0.67もの高いFFが測定された。未加工のITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、確認されたFFは0.60より高くはなかった。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、より高い太陽電池変換効率（未加工のITO/PETから作製された光電極よりも約17%高い）が測定された。スパッタコーティングされた薄い TiO_2 を有するITO/PET上に作製された太陽電池に関しては、短絡耐性の改善もまた確認された。

【実施例19】

【0135】

TiO_2 懸濁物の代わりに、プライマー層としての TiO_2 微粒子

本例示的实施例では、PET基材上のITOの凸部間の凹部内に組み込まれるほど十分に小さい TiO_2 微粒子は、チタニウム(IV)イソプロポキシドを加水分解させることによって調製した。次いで、当該微粒子を、ITO層上に800rpmにてスピンコーティングした。次いで、平均粒子径およそ21nmの37% TiO_2 (P25)懸濁物を微粒子層上に800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた TiO_2 を、Ti(IV)ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。相互に接続されたコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマーコーティング微粒子を利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製した。太陽光シミュレータを用いて、当該電池の性能特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表19に記載している。 TiO_2 懸濁物の代わりにプライマーコーティングとして酸化スズ微粒子を用いても、同様の改善が得られた。

【0136】

【表19】

	V_{oc}	I_{sc}	η	FF
対照品	0.64	4.86	1.67%	0.54
発明品	0.66	6.27	2.36%	0.57

【実施例20】

【0137】

TiO_2 の代わりに、プライマー層としてのチタニウム(IV)ブトキシドポリマー含有ブタノール（前駆体溶液）

他の試験では、0.01Mにてブタノール中に含有されるチタニウム(IV)ブトキシドポリマーを、800rpmにてITO/PETプラスチック基材の上にスピンコーティングした。平均粒径およそ21nmの43% TiO_2 (P25)懸濁物を800rpmにてスピンコーティングした。コーティングされた TiO_2 を、Ti(IV)ブトキシドポリマーの0.01Mブタノール溶液中に15分間浸漬させ、その後スライド加熱器を用いて50℃で乾燥させ、次いで120℃で2分間加熱することによって、低温で相互接続させた。焼結したコーティングを、8mMの非プロトン性極性溶媒中に2分間浸漬させることによってN3色素で染め、次いで、エタノールですすぎ、スライド加熱器を用いて50℃で2分間乾燥させた。プライマー層コーティングを利用しない以外は同じ方法で、対照用コーティングを調製した。太陽光シミュレータを用いて、当該電池のI-V特性を測定した。試験体及び対照体に関する結果を、以下の表20に記載している。

【0138】

【表20】

	V_{oc}	I_{sc}	η	FF
対照品	0.66	7.17	2.62%	0.56
発明品	0.70	8.11	3.38%	0.59

【0139】

F. 太陽電池の相互接続

図18Aは、複数の太陽電池1402a、1402b、及び1402c（まとめて「1402」）を含む相互接続された太陽電池モジュールの例示的实施形態を示している。例を示すためだけに、3つの太陽電池1402を示しているが、太陽電池モジュール1400をその数に限定するものではない。図18Bは、屈曲した状態にある太陽電池モジュール1400を示している。太陽電池モジュール1400は、照明が上面1404あるいは底面1406の何れかに入射するようなディスプレイ構成に適している。図18A及び18Bを参照すると、第1の電気接続層1408と第2の電気接続層1410の間に、複数の太陽電池1402が配置されている。好ましくは、太陽電池と電気接続層1408及び1410は、第1の基材1414と第2の基材1420の間に配置されている。太陽電池1402は、感光性ナノマトリクス層1425及び電荷輸送媒体1430を含んで成る。好ましくは、太陽電池はまた、触媒作用を示す媒体1435も含む。電気接続層1408及び1410は、導電性領域1440及び／又は絶縁性領域1445を含んでいる。一例示的实施形態では、電気接続層1408及び1410はまた、導電体連結領域1450も含む。実用上、導電性領域1440に対して、絶縁性領域1445及び／又は導電体連結領域1440の幅を最小化することが好ましい。

【0140】

電気接続層1408及び1410の導電性領域1440及び絶縁性領域1445は、例えばITO、フッ素ドープドスズ酸化物、酸化スズ、酸化亜鉛などのような透明な材料を含み得る。一例示的实施形態では、電気接続層1408及び1410の導電性領域1440の厚さは、約100nm～約400nmの範囲である。他の実施形態では、導電性領域1440の厚さは、約150nm～約300nmである。当該例示的实施形態のさらなる形態によれば、ワイヤあるいは導線を1つ又は複数の導電性領域1440に接続して、太陽電池モジュール1400を外部負荷に電氣的に接続することができる。

【0141】

好ましくは、太陽電池モジュール1400は、著しく光透過性である。いくつかの実施形態では、これは、太陽電池モジュール1400を構成する層及び領域の全てを著しく光透過性である材料から形成することで実現させ得る。他の例示的实施形態では、太陽電池モジュール1400は、太陽電池モジュールを構成する層の個々の領域のいくらかがそれほど光透過性ではない場合であっても、著しく光透過性であるように形成される。さらに、電気接続層1408及び1410のうち少なくとも一方の伝導領域1440は、著しく光透過性である。

【0142】

電気接続層1408及び1410は、2つ又はより多くの導電性領域1440の間に配置された導電体連結領域1450を含むことができる。好ましくは、導電体連結領域1450は、例えば、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、及びそれらの合金などの導電性材料を含む。他の適切な導電性材料として、限定はしないが、ITO、並びにポリアニリンやアニリンのような導電性ポリマーが挙げられる。例示的な一実施形態では、1つ又は複数の導電体連結領域1450は、実質的に透明である。あるいはまた、1つ又は

10

20

30

40

50

複数の導電体連結領域 1 4 5 0 は、不透明である。

【0 1 4 3】

一形態によれば、感光性ナノマトリクス層 1 4 2 5 は、感光性ナノ粒子、例えば、上述したような金属氧化物ナノ粒子、を含む。一実施形態では、感光性ナノマトリクス層 1 4 2 5 は、平均粒径約 2 ～約 4 0 0 nm のナノ粒子を含む。より詳細には、当該ナノ粒子は、約 1 0 nm ～約 4 0 nm の平均粒径を有する。好ましい実施形態では、ナノ粒子は、平均粒径約 2 0 nm の二酸化チタン粒子である。

【0 1 4 4】

他の例示的实施形態では、感光性ナノマトリクス層 1 4 2 5 は、ヘテロ接合複合材料を含む。適切なヘテロ接合複合材料の一例は、フラーレン (C₆₀)、フラーレン粒子、カーボンナノチューブである。当該ヘテロ接合複合材料は、ポリチオフェン又は多の正孔輸送材料中に分散させることができる。前記フラーレン粒子は、約 1 0 0 nm ～約 4 0 0 nm の平均粒径を有することができる。適切なヘテロ接合複合材料の他の例は、ポリチオフェン及びポリキノリンのような共役ポリマーを含んで成る複合物、及び非ポリマー材料と関連しているポリフェニレンビニレンのような共役ポリマーからなる複合物である。

【0 1 4 5】

電荷輸送媒体 1 4 3 0 は、ポリマー材料、及び比較的粘性の、例えばゼリー状の、材料が好ましい。他の実施形態では、電荷輸送媒体 1 4 3 0 は、液体である。その結果、電荷輸送媒体 1 4 3 0 は、当業者に既知の、ゲルや液体を適用するのに適する種々の方法を用いて適用することができる。これらの方法には、例えば、噴霧コーティング、ローラコーティング、ナイフコーティング、及びブレードコーティングが含まれる。電荷輸送媒体 1 4 3 0 は、イオン伝導性ポリマー、可塑剤、及びヨウ化物とヨウ素との混合物を含む溶液を形成することによって、調製することができる。前記ポリマーは機械的及び／又は寸法的安定性をもたらす、前記可塑剤はゲル／液体相転移温度に寄与し、ヨウ化物及びヨウ素はレドックス電解質として機能する。

【0 1 4 6】

一例示的实施形態では、電荷輸送媒体 1 4 3 0 は、約 1 0 % のポリエチレンオキサイド、約 9 0 % の 1 : 1 重量比の炭酸エチル：炭酸プロピレン混合物、約 0 . 0 5 M のヨウ素、及び約 0 . 5 M のリチウムテトラメチルアンモニウムイオジドを含んで成る。当該ポリマー電解質は、典型的に、比較的長い保存寿命（例えば、最高 2、3 年）を有し、製造時あるいは太陽電池モジュールの使用時における最低限の相分離を実証し、且つ配置前に、溶解のような処理を要することなく用いることができる。

【0 1 4 7】

G. 剛体基材

他の例示的实施形態によれば、本発明は、実質的に剛体の基材又は実質的に剛体の基材と柔軟な基材との組合せを備える太陽電池あるいはモジュールを提供する。例えば、ポリリンカーを用いる上述の低温（＜約 3 0 0 °C）焼結法を用いて、強化ガラスプレートのような実質的に剛体の基材を利用する DSSC を構築することができる。あるいはまた、低温焼結法を用いて製造した柔軟な太陽電池を、1 つ又は複数の実質的に剛体の基材の上に配置するか又はその間に組み込むことができる。即ち、柔軟な基材と実質的に剛体の基材を上述の他の DSSC 構成要素と組み合わせて、柔軟な又は実質的に剛体の DSSC を形成することができる。適切な、実質的に剛体の基材は、強化ガラス製品 SOLARTEX（マレーシア国ジョホールのアジャ セイフティー ガラス社から入手可能）である。上述の低温焼結プロセスの範囲外の温度にさらした際に、その耐久性及び他の構造的に望ましい特性を単に失う材料もまた、実質的に剛体の基材としての使用に適している。

【0 1 4 8】

強化ガラスは、非強化ガラスよりも、熱的、機械的な応力及び引張力に対して著しく耐性である。ガラスプレートへの色素増感チタニア太陽電池の適用では、従来法を用いる場合、4 0 0 °C より高い焼結温度が必要となる。ガラス基材が強化ガラスを含む場合には、焼結に必要とされるその高い温度によって、当該ガラスプレートから強度がなくなり、通

10

20

30

40

50

常のガラスになる。これは、熱的あるいは機械的応力の何れかの適用時に、ずっと容易に粉砕され得るガラスに帰着する。太陽電池の用途を考えると、基材の強度及び構造的完全性は、太陽電池もしくはモジュールの重要な特性であり得る。詳細には、DSSCの寿命及び耐久性は、低温焼結に関連して実質的に剛体の基材を包含することによって、向上し得る。DSSCを低温で製造し得ることによって、本発明の種々の実施形態において強化ガラス及び他の基材を用いることが可能となる。

【0149】

図6を再び参照して、基材609及び612に代えて2つの剛体基材を用いて、上述のように太陽電池600を形成することができる。剛体基材に非反射性コーティングを適用することで、照射光を透過させるそれらの能力を高めることができる。あるいはまた、強化ガラスを、ポリリンカーの存在下、チタニア懸濁物でコーティングすることができる。焼結は、約150℃未満の温度で実施するのが好ましい。この低温範囲によって、さもなければより高温において多くの基材の固有材料強度を低下させる物理的、化学的变化を受けるであろう、広範な種類の実質的に剛体の基材を使用することが可能となる。

【0150】

前記焼結されたチタニアに増感剤色素及び電解質を順次的に加えた後、対向電極（例えば、非常に薄い白金コーティング）を有する第2の強化ガラスプレートを第1のプレートに重ね合わせ、それによって、太陽電池あるいはモジュールを完成させる。太陽電池600は、本発明によれば、同様に、1つの剛体基材と1つの柔軟基材とを用いて形成することができる。種々の実施形態において、実質的に剛体の基材の厚さは、約3mm以下である。他の実施形態において、実質的に剛体の基材の厚さは、約3mm～約0.5インチの範囲とすることができる。

【0151】

図13は、他の例示的实施形態を示しており、それにおいては、図6記載の太陽電池600が2つの実質的に剛体の基材1500の間に挟まれることで、剛体の太陽電池1508が形成されている。他の層は、図6に関連して先に詳述している。図6記載の太陽電池600の総合耐久性は、本法を用いることで向上する。例えば、高速で低コストのロールトゥロール製造プロセスを衝撃耐性及びガスバリア特性を有する強化ガラスと組み合わせることで、野外用途に適する特異な太陽電池システムが製造される。他の例示的实施形態では、チタニア懸濁物をプラスチック基材上にコーティングし、本発明による、ポリリンカーの存在下で加熱（<約150℃）する方法を用いて低温で焼結させる。増感剤色素及び電解質を、通常のコーティング技術によって順次加え、そして、柔軟なプラスチック基材上の不活性金属コーティング上に非常に薄い白金コーティングを備える対向電極を第1のプレートに重ね合わせ、それによって、太陽電池あるいはモジュールを作製する。次いで、当該柔軟な電池あるいはモジュールを、2つの強化ガラスプレートの間に、又は1つの強化ガラス上面プレート（光源に面する面として定義）と他の材料からなる第2の支持プレートとの間に、重ね合わせる。

【0152】

プラスチックベースの太陽電池／強化ガラスの組合せに関する他の利点は、重ね合わせステップにおいて明らかとなる。典型的に、結晶シリコン電池と強化ガラスとの重ね合わせは、2つの材料に共に圧をかけつつ真空状態を適用することによって達成される。上述の例示的实施形態では、柔軟な太陽電池もしくはモジュールと強化ガラス上面プレートとの重ね合わせは、真空状態を必要とすることなく、ラミネートローラを用いてガラスプレートに接着剤を適用することによって、常圧、室温で達成することができる。接着剤の熱硬化又は光硬化は、重ね合わせステップの間あるいはその後に実施される。こうして、実質的に剛体の基材によって、構造に関する向上と製造に関する向上の両方が現存のDSSCにもたらされる。

【0153】

H. DSSC製造のための刻み目を付ける方法

他の例示的实施形態では、本発明は、図7に図示したもののような、柔軟な太陽電池及

びモジュール製造を製造する際の破片による電池コンタミネーションの可能性を低減させる方法を提供する。図20Aは、太陽電池あるいはモジュール用の基材材料1510を図示しており、そこでは、基材材料1510は、ポリマー基材1515及び導電性層1520を含む材料のシート又は細片として形成されている。加熱尖筆1530によって、導電性層1520を分割し、ある深さまで基材1515のポリマー材料を熔融させて、ポリマー基材1515及び導電性層1520に刻み目が付けられる。刻み目を付けることによって、さもなければ連続的である導電性層1520の電氣的接続が断たれ、且つ、ポリマー基材1515が冷めたとき、導電性層1520からの破片が加熱尖筆1530の跡にカプセル封止される。ポリマー基材1515の熔融時に生じ得る導電性破片をコーティングし捕捉することで、これらの破片が太陽電池又はモジュールの性能に干渉するのを回避する。導電性層1520は、半導体とすることができる。

10

【0154】

例示的な一実施形態によれば、加熱尖筆1530（はんだごてチップ又は加熱カミソリ刃とし得る）は、固定された支持システムによって位置決めされる。例えば、図7と20Aを参照すると、感光性ナノ粒子材料715の配置前に、進行基材705と接触するように位置決めすることができる。好ましくは、加熱尖筆1530の温度及び形状、進行基材705に対する加熱尖筆1530の距離、進行基材705に対する加熱尖筆1530の圧力、並びに進行基材705の前進速度を監視することによって、例えば図20Bに図示するような、刻み目跡1540の幅と深さが決定される。

【0155】

上述の適切なポリマー基材材料1515には、例えば、PET、ポリアクリロナフタレート、ポリイミド、PEN、ポリマー状炭化水素、セルロース化合物、及びそれらの組合せ、が含まれる。導電性層1520には、限定はしないが、上述のように、ITO、及びポリアニリンやアニリンのような導電性ポリマーが含まれる。種々の例示的实施形態では、導電性層1520の厚さは、約0.5ミクロン～約5ミクロンである。好ましくは、導電性層1520の厚さは、約0.5ミクロン～約1ミクロンである。加えて、本法を用いて刻み目を付けられた導電性層1520は、本発明による、感光性ナノマトリクス層を含むことができる。

20

【0156】

I. DSSC製造のためのワイヤインターコネクタ

他の例示的实施形態では、本発明は、図7に図示されるもののよう、連続製造プロセスの一部としてワイヤインターコネクタを用いて太陽電池を相互に接続させて（例えば、並列に、直列に、又はその両方を組合せて）、太陽電池を形成する方法を提供する。図21は、ワイヤインターコネクタを用いて太陽電池又はモジュールを形成するのに適している基材材料1550を図示している。当該基材材料1550は、本発明によるポリマー基材1555及び導電性層1560を備える。基材材料1550の一部は、光伝導性層1565（例えば、相互接続された感光性ナノ粒子層）でコーティングされている。ホットメルト接着剤の細片1570が、導電性層1560に付加されており、そしてワイヤ1575が、ホットメルト接着剤の細片1570上に配置されている。

30

【0157】

図22A及び22Bは、ワイヤインターコネクタを用いて形成した太陽電池モジュールの他の例示的实施形態を図示している。第1の基材材料1600は、上述のように、ポリマー基材1610及び導電性層1620を備える。単一の基材材料1600上に複数の個別の太陽電池が形成され得るように、上述の加熱尖筆によって、基材材料1600内に刻み目跡1630が形成される。図7及び18に関して上に詳しく述べている方法及び構造を用いて、基材材料1600上に太陽電池を完成させることができる。次いで、導電性層1620にホットメルト接着剤1640の細片を付加し、該ホットメルト接着剤1640の細片の上にワイヤを配置する。

40

【0158】

図22Bを参照すると、ポリマー基材1610、導電性層1620、刻み目跡1630

50

、及びホットメルト接着剤の細片1640を含んで成る第2の基材材料1670を第1の基材材料の上面に配置することによって、太陽電池モジュール1660が完成される。当該太陽電池モジュール1660を熱及び圧力下において重ね合わせ、構造を完成させる。適切なプロセス条件下において、溶融した接着剤1630の中にワイヤ1640を通すことによって、両導電性層1620の電気接続が達成される。冷却後、接着剤1630が固化し、それによってワイヤ1650は空間内に保持される。これによって、強く且つ導電性の結合の生じる。

【0159】

例示的な一実施例では、熱による重ね合わせステップは、接着剤細片の寸法に適合するように適切な寸法に加工されたアルミニウム細片を用いて実施した。位置決めされたシートと共にサーマルラミネータ内に配置し、十分な圧力において10秒間加圧した。次いで、太陽電池モジュール1660を移動させ、隣の接着剤細片をプレス位置に合わせ、太陽電池モジュール1660が完成するまで各々の接着剤細片に関して前記処理を繰り返した。同一の接着剤及び重ね合わせ法（ワイヤインターコネクタを用いずに）を、太陽電池モジュールの側部シールに用いた。

【0160】

図22A及び22Bに図示する実施形態を用いて、3稿の太陽電池モジュールを構築した。例示的な一実施例では、N3色素付与チタニアナノ粒子からなる縞をITOコーティングされたポリエステル基材上にコーティングした。刻み目跡をITO内に形成させ、電池間の電気接続を断った。対になるポリエステル基材上の白金導電性コーティング／チタン対向電極の適切な位置にも、刻み目跡を形成させた。用いた接着剤は、厚さ2.5mmのTHERMO-BOND 615接着剤（3M社から入手可能）であった。THERMO-BOND 615は、剥離紙上にコーティングされたフィルムとして供給される、ポリエステル系のホットメルト接着剤である。THERMO-BOND 615接着剤細片を、120℃のホットプレス内での簡単なサイクルによって白金シート上に先行付加した。剥離紙を取り除き、316ステンレス鋼ワイヤの3mm線を、電池間にある、露出している接着剤細片に軽く押しつけた。

【0161】

ワイヤ1575又は1650は導電体であり、好ましくは金属導電体である。適切なワイヤ材料には、限定はしないが、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、及びそれらの合金が含まれる。他の例示的实施形態では、1つ以上のワイヤを、各々の相互接続に用いる。さらに、図22A及び22Bでは、実質的に円状断面を有するようにワイヤを図示しているが、ワイヤの断面形状は、実質的に円状断面に限定されるものではない。他の適切なワイヤの断面形状には、実質的に正方形、長方形、楕円形、三角形、台形、多角形、アーチ形のもの、及び不規則な形状のものすら含まれる。加えて、ワイヤは一本鎖ワイヤでも、複数鎖ワイヤ（例えば、複数のワイヤが共にねじれているもの）でもよい。

【0162】

ホットメルト接着剤1570及び1640は、THERMO-BOND 615接着剤に限定されない。熱によって活性化される他のホットメルト接着剤（例えば、デュポン社から入手可能なBYNEL）を細片あるいはフィルムとして適用することができる。ワイヤ1575及び1650は、接着剤1570及び1640でコーティングしたり、接着剤1570及び1640の下に適用したり、接着剤1570及び1640の上に適用したり、又は接着剤1570及び1640の細片内に予め埋め込むことができる。加えて、硬化性接着剤（例えば、エポキシ）を用いることができる。硬化性接着剤を用いる場合、相互接続領域は、硬化サイクル時に所望の最終相対配置にあることが好ましい。

【0163】

ワイヤインターコネクタは、典型的に、配置に関して非常に寛容である。さらに、相互接続をもたらす当該ワイヤは、非導電性の接着剤で保護されている。その結果、多少の位置のずれが生じ、接着剤ブリッジに刻み目が付けられても、電氣的短絡は起こらない。ワイヤインターコネクタはまた、電池間のギャップの減少を促進し、典型的に、より高い太陽電池モジュール総合効率につながる。

10

20

30

40

50

【0164】

J. 金属箔を備えるDSSC

他の例示的实施形態によれば、始めに柔軟な金属箔上に相互接続されたナノ粒子層を形成し、次いでそれを柔軟な基材に重ね合わせることによって、在来の方法（例えば、温度は $>約400^{\circ}C$ ）を用いて柔軟な太陽電池モジュールが形成される。当該ナノ粒子層は、同様に、低温（ $<約300^{\circ}C$ ）で相互に接続させることができる。どちらの温度範囲においても、ロールトゥロールプロセスのような連続製造プロセスを用いることができる。図23は、金属箔1704を備える太陽電池モジュール1700を図示している。より詳細には、金属箔1704は、第1接着剤1712を用いて第1の柔軟な基材1708に重ね合わされている。加熱尖筆を用いて金属箔1704内に形成された刻み目跡1716は、金属箔1704の電気接続を壊すように働き、それによって、単一の基材上に複数の太陽電池を形成することが可能となる。当該金属箔1704上には、本発明による感光性ナノ粒子材料1720が配置されている。当該例示的实施形態によれば、太陽電池モジュール1700は、第2接着剤層1728内に埋め込まれているワイヤインターコネクタ1724を備えており、それによって金属箔1704と白金コーティング1732された対向電極1733との間に電気接続を形成している。太陽電池モジュール1700はまた、電荷輸送材料1736、及び第2の基材1744上にコーティングされている導電性層1740も含む。金属箔1704には、例えば、チタン、銅、銀、金、白金、ニッケル、パラジウム、鉄、及びそれらの合金などの、任意の適切な導電性金属を用いることができる。接着剤層1728用の適切な材料には、上述の、BYNEL及びTHERMO-BONDが含まれる。接着層に、熱可塑性物質及び熱硬化性物質もまた使用することができる。例示的な一実施形態によれば、対向電極1733は、パターンニングされた半導体、接着層、及びワイヤインターコネクタを備え、その全てが柔軟且つ透明な基材上に形成されている。

10

20

30

【0165】

上述の方法を用いる例示的实施形態によれば、ナノ粒子層は、連続的形状の、断続的形状の、あるいはパターンニングされた形状の金属箔1704上にコーティングされる。ナノ粒子層は、低温、高温の何れかにおいて、焼結される。次いで、金属箔1704に刻み目を付け、電気接続を断つ。その後すぐに、分離された金属箔1704細片を、本発明に従って、非導電性基材1708に重ね合わせる。増感剤色素及び/又は共増感剤をナノ粒子層に適用して、感光性ナノ粒子材料1720を完成させる。その感光性ナノ粒子材料1720上に電荷輸送材料1736をコーティングし、そして、接着層1728及びワイヤインターコネクタ1724を添加して、金属箔1704を対向電極1733に結合させる。導電性層を備える第2の柔軟な基材を重ね合わせて、太陽電池モジュールが完成する。

【0166】

好ましい実施形態では、金属箔1704はチタンであり、感光性ナノ粒子材料1720は焼結されたチタニアを含み、導電性層1740はITOであり、そして第2の基材1744はPETである。当該太陽電池モジュールは、図7に図示されるもののような、連続製造プロセスを用いて構築することができる。当該プロセス（例えば、ロールトゥロールプロセス）には、（1）金属箔上に、チタニア分散物を連続的形状で、断続的形状で、又はパターンニングされた形状（例えば、分離部分に）でコーティングするステップ、（2）チタニアでコーティングされた箔をインラインで高温又は低温焼結するステップ、（3）インラインでチタニアコーティングに感光性を付与するステップ、（4）金属箔に切り込みを付けて（例えば、後により詳しく述べる超音波断片化技術によって）細片にするステップ、（5）連続配置された一連のガイドローラによって、又は切り込みの入った細片を横方向の拡がり及び細片の制限間隔での分離をもたらす対向ローラに単に送ることによって、細片あるいは帯を制限間隔に分離させるステップ、及び（6）第1の柔軟な基材に細片を重ね合わせるステップ、が含まれる。当該金属箔でコーティングされた第1の基材に、電解質、対向電極、及び導電性層を備える第2の基材を重ね合わせることで、太陽電池あるいはモジュールを完成させることができる。

40

【0167】

50

図24は、他の例示的实施形態による、金属箔太陽電池モジュール1800を図示しており、それは、重ね合わされた2つの太陽電池モジュール1804及び1808を備えることによって、2つの表面を介して照射光1812を受容することを可能としている。当該太陽電池モジュール1800は、連続製造プロセスを用いて形成することができる。当該例示的实施形態によれば、金属箔1816は、2つの表面上に配置されている感光性ナノ粒子材料1820を備える。当該金属箔1816は、1824に示しているように電気接続を断つように刻み目が付けられており、且つ電解質1828、接着層1832、ワイヤインターコネクタ1836、及び白金コーティング1840された対向電極1841は全て、金属箔1816と2つの柔軟な基材1844及び1848との間に配置されて2つの太陽電池モジュールが完成されている。例示的な一実施形態によれば、柔軟な基材1844及び1848上には、導電性層1852が配置されている。好ましい実施形態では、金属箔1816はチタンであり、感光性ナノ粒子材料1820は焼結されたチタニアを含み、導電性層1852はITOであり、そして2つの柔軟な基材1844及び1848はPETである。

【0168】

K. 超音波溶接

他の例示的实施形態によれば、図7に図示されるもののような、連続製造プロセスの進行時に、超音波断片化装置を用いて、柔軟な太陽電池モジュールの前端及び後端を切断することができる。例えば、断片化装置740は、第2の柔軟な基材735を進行基材シート705に適用した後に、太陽電池あるいはモジュールの進行シートを横切って移動することができる。例示的な一実施形態では、太陽電池又はモジュールは、感光性ナノマトリクス材料でコーティングされた金属箔を含む。

【0169】

超音波断片化装置740には、Branson Model FS-90を用いることができる。好ましくは、FS-90を、50%の振幅、圧力50~60PSI、速度5~10、及びアンビル条件90°に設定する。当該装置740は、太陽電池あるいはモジュールを溶融させる摩擦を発生させ、それによって当該材料の切断及びシールが同時に行われる。これによって、電解質の漏れが防止され、太陽電池あるいはモジュールへの大気への侵入が防止される。さらに、当該処理は、基材上にコーティングされた導電性層を遮断する。

【0170】

L. 金属コーティングを備えるワイヤインターコネクタ

他の例示的实施形態では、本発明は、低融点の金属あるいは合金でワイヤインターコネクタをコーティングする方法を提供する。当該金属あるいは合金は、重ね合わせ処理時に溶融し、それによって、接合された2つの基材の間により均一な接触をもたらす。改善された接触によって、機械的接着性と電氣的接続の両方が向上する。図25は、低融点の金属包囲層1902でコーティングされているワイヤ1901の断面図を示している。金属1902には、合金を用いることができる。例示的な一実施形態によれば、コーティングされたワイヤを図21、22又は23記載の未コーティングワイヤの代わりに用いることができる。

【0171】

図26は、金属箔2004を含む例示的な太陽電池モジュール2000を図示している。より詳細には、金属箔2004は、第1の接着剤2012を用いて第1の柔軟な基材2008に重ね合わされている。加熱尖筆を用いて金属箔2004に刻み跡2016が形成することで金属箔2004の電気接続が断たれ、それによって、単一の基材上に複数の太陽電池を形成することが可能となる。当該金属箔2004上には、本発明による感光性ナノ粒子材料2020が配置されている。当該例示的实施形態によれば、太陽電池モジュール2000は、第2の接着層2028内に埋め込まれているワイヤインターコネクタ2024を備えており、それによって金属箔2004と白金コーティング2032を有する対向電極2033との間に電氣的接続が形成される。当該ワイヤ2024は、低融点金属2034でコーティングされている。重ね合わせ時に、金属2034が溶融し流れることに

よって、金属箔2004と対向電極2033との間により均一な接触が形成される。太陽電池モジュール2000はまた、電荷輸送材料2036及び第2基材2044上にコーティングされている導電性層2040も備えている。

【0172】

上述のワイヤ2024には、銅、チタン、ステンレス鋼、又は他の適切なワイヤを用いることができる。好ましい実施形態では、ワイヤは3milの銅ワイヤであり、そしてビスマースズ共融混合物でコーティングされている。ビスマースズの融点は138℃である。金属箔と対向電極との間には、BYNEL接着剤（エチレンマレイン酸無水物）の薄いシートが配置される。当該接着剤の融点は、126℃である。次いで、接着剤及びコーティングされた金属ワイヤを、ITO導電性層を備える2つのPET基材の間に熱を用いて積層（約150℃の温度の加熱パラミネータ）させる。適切な金属の融点は、約50℃～約250℃である。好ましくは、融点は、約75℃～約180℃であり、接着剤は金属コーティングよりも低い温度で熔融する。

【0173】

特定の例示的实施形態を参照して本発明を詳細に示し説明してきたが、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び詳細に関する種々の変更をなし得ることを理解されたい。例を示せば、開示した任意の特徴を他の開示した任意の特徴と組み合わせることによって、太陽電池あるいはモジュールを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0174】

【図1】本発明による、金属Mの酸化物からなるナノ粒子のためのポリリンカーの例示的实施形態の例示的化学構造

【図2】金属Mの酸化物からなるナノ粒子のための、本発明による、例示的实施形態のポリリンカーの他の例示的化学構造

【図3A】本発明の例示的实施形態による、ポリリンカーによって相互に接続されたナノ粒子の例示的化学構造

【図3B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図3A記載の相互に接続されたナノ粒子フィルム

【図4】ポリ（n-ブチルチタネート）の化学構造

【図5A】本発明による、ポリ（n-ブチルチタネート）によって相互に接続している二酸化チタンナノ粒子の化学構造

【図5B】本発明の例示的实施形態による、基材酸化物層に付着した図5A記載の相互に接続した二酸化チタンナノ粒子の化学構造

【図6】本発明の例示的实施形態による、柔軟な太陽電池の断面図

【図7】図6記載の柔軟な太陽電池を形成するのに用いることができる、連続製造プロセスの例示的实施形態

【図8】本発明による、例示的太陽電池の電流－電圧曲線

【図9】本発明の例示的实施形態による、例示的太陽電池の電流－電圧曲線

【図10】本発明の例示的实施形態による、他の2つの例示的太陽電池に関する電流－電圧曲線

【図11】本発明の例示的实施形態による、 Li^+ イオンと錯体形成可能なポリ（4-ビニルピリジン）化合物との錯体形成反応によって起こるゲル化物の化学構造

【図12】本発明の例示的实施形態による、ポリエチレンオキサイドセグメントと錯体形成しているリチウムイオンの化学構造

【図13A－13C】本発明の例示的实施形態による、例示的共増感剤の化学構造

【図14A－14B】本発明の例示的实施形態による、共増感剤の他の例示的化学

【図15】本発明による太陽電池をキャラクタリゼーションするために用いた455nmカットオフフィルタ（GC455）の吸光度グラフ

【図16】ジフェニルアミノ安息香酸の吸光度のグラフ

10

20

30

40

50

【図 17】本発明による、半導体プライマー層コーティングのコーティングの例示的实施形態

【図 18 A - 18 B】本発明の例示的实施形態による、それぞれ、非屈曲状態及び屈曲状態にある相互接続された太陽電池モジュールの側立面図

【図 19】本発明の例示的实施形態による、剛体基材を用いて形成した太陽電池の断面図

【図 20 A - 20 B】本発明による、太陽電池又はモジュールの基材材料の刻み目付け

【図 21】本発明による、ワイヤインターコネクタを用いて太陽電池又はモジュールを形成するのに適する基材材料

【図 22 A - 22 B】本発明による、ワイヤインターコネクタを用いて形成した例示的太陽電池モジュール

【図 23】本発明による、感光性ナノ粒子材料でコーティングされた金属箔を用いて形成した太陽電池モジュール

【図 24】本発明による、2つの表面を介して照射光を受容し得る例示的な太陽電池モジュール

【図 25】本発明による、低融点の金属でコーティングされた金属ワイヤ

【図 26】本発明による、金属コーティングワイヤを含むワイヤインターコネクタを備える例示的な太陽電池モジュール

10

【図 1】

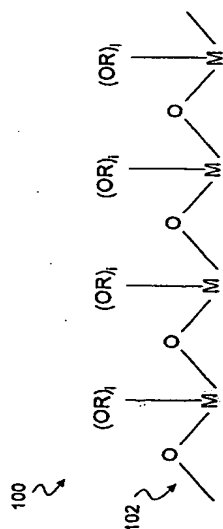


Figure 1

【図 2】

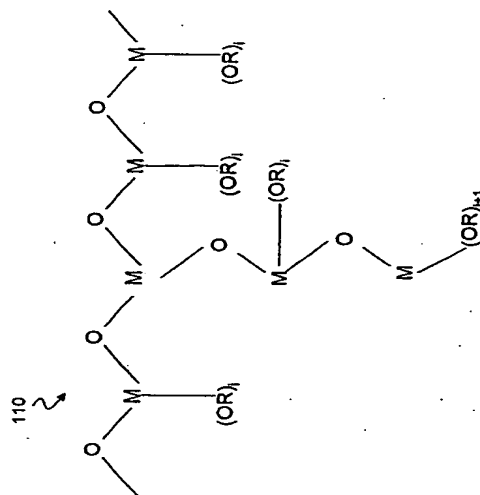


Figure 2

【図 3 A】

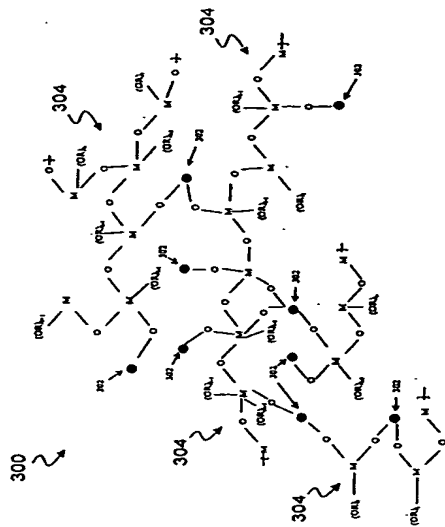


Figure 3A

【図 3 B】

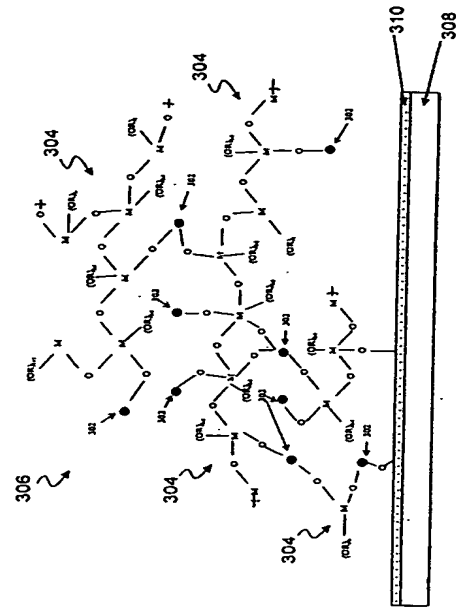


Figure 3B

【図 4】

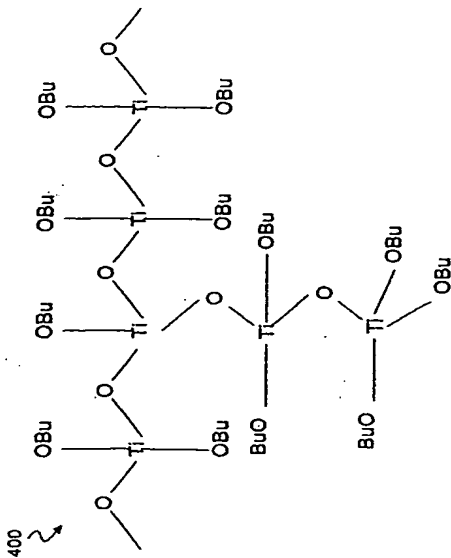


Figure 4

【図 5 A】

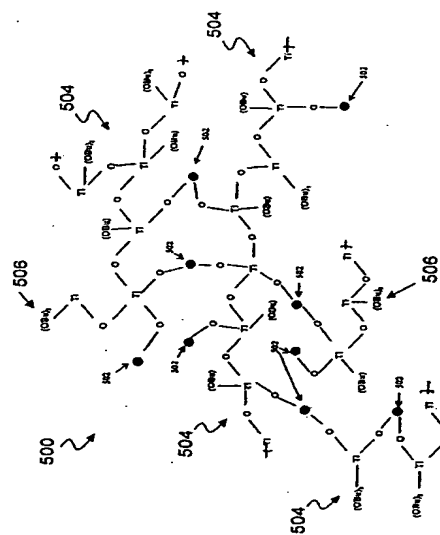
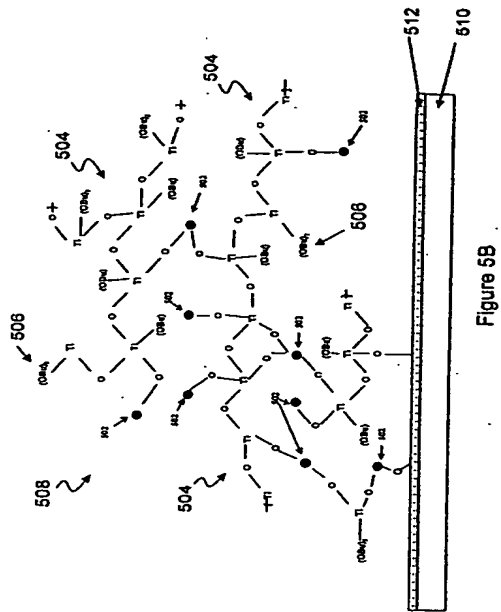
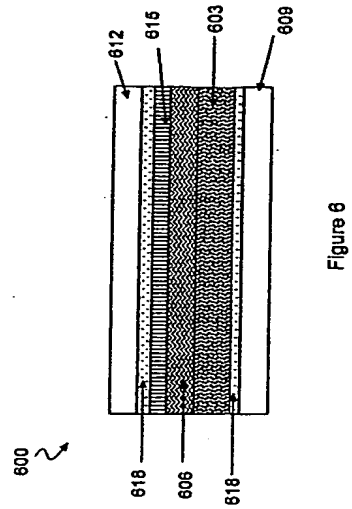


Figure 5A

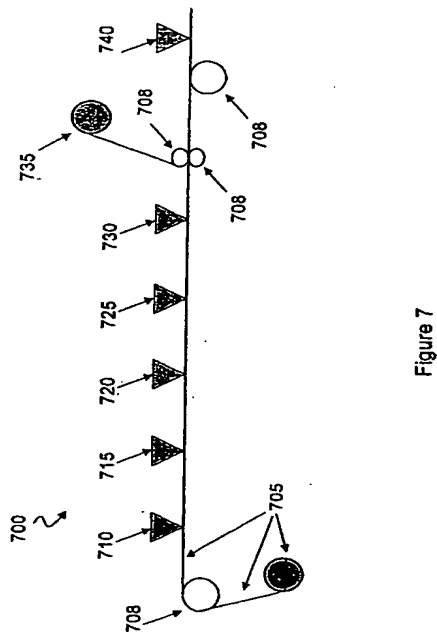
【図 5 B】



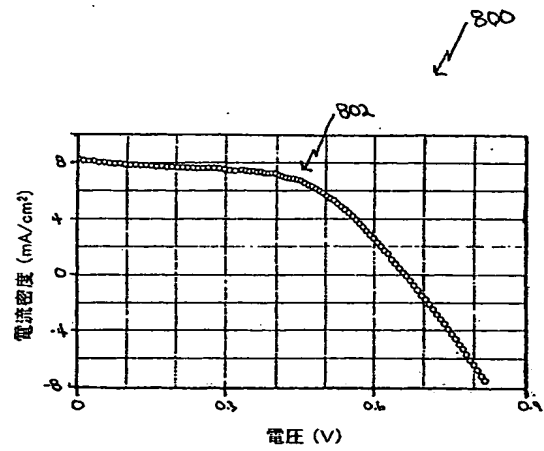
【図 6】



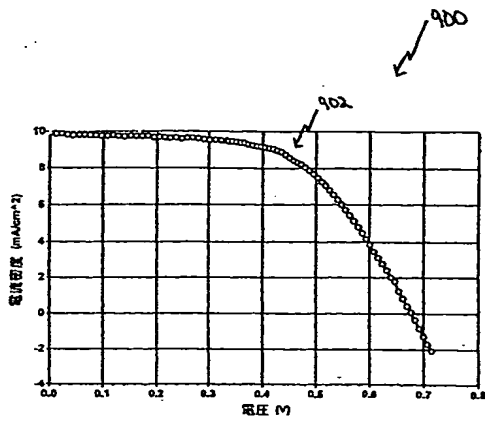
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

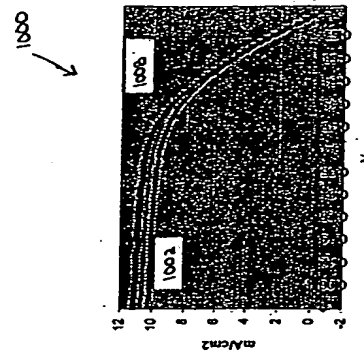


Figure 10

【図 11】

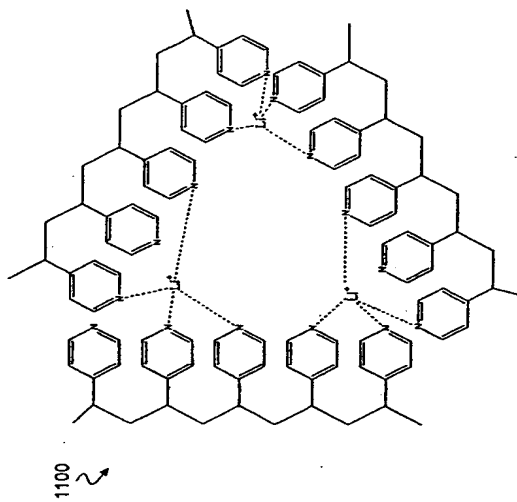


Figure 11

【図 12】

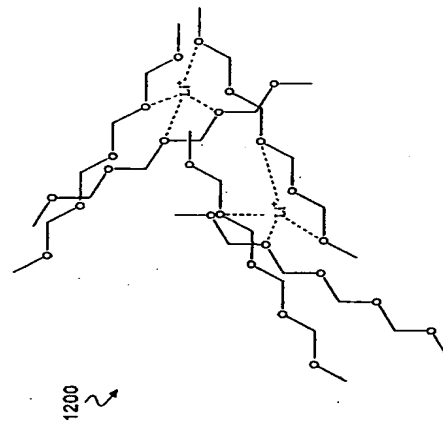


Figure 12

【図 13 A】

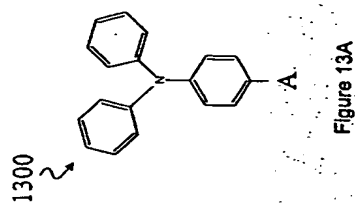


Figure 13A

【図 13 C】

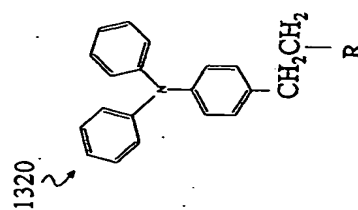


Figure 13C

【図 13 B】

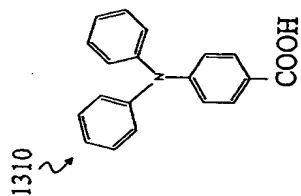


Figure 13B

【図 14 A】

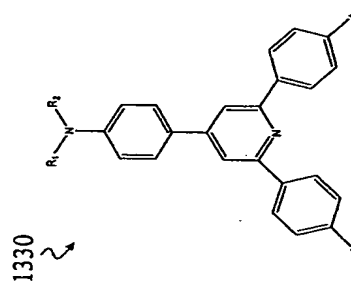


Figure 14A

【図 14 B】

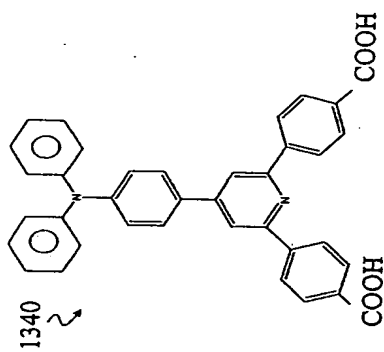
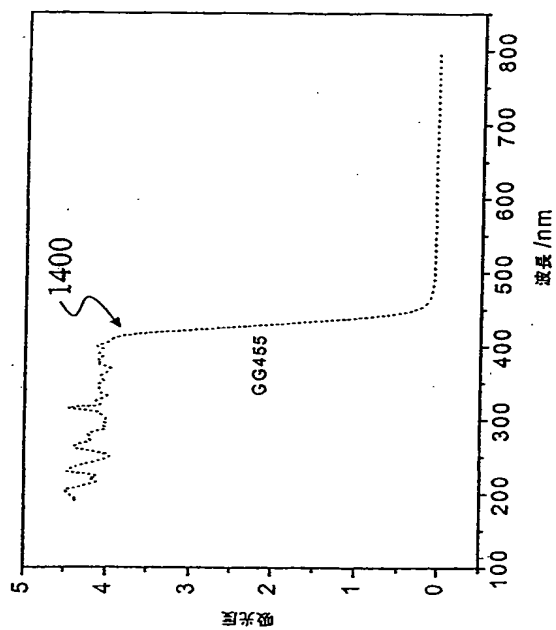
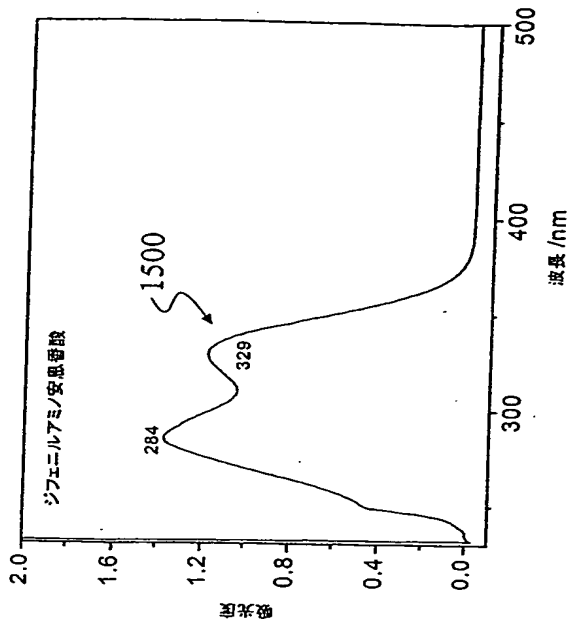


Figure 14B

【図 15】



【図 16】



【図 17】

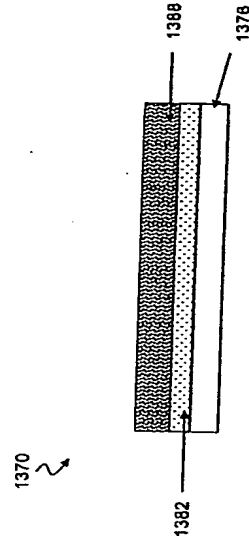


Figure 17

【図 18 A】

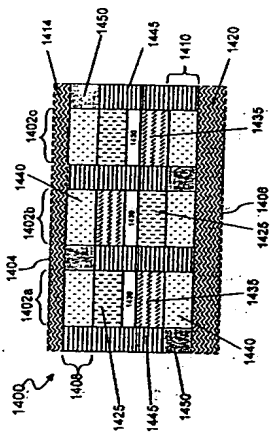


Figure 18A

【図 18 B】

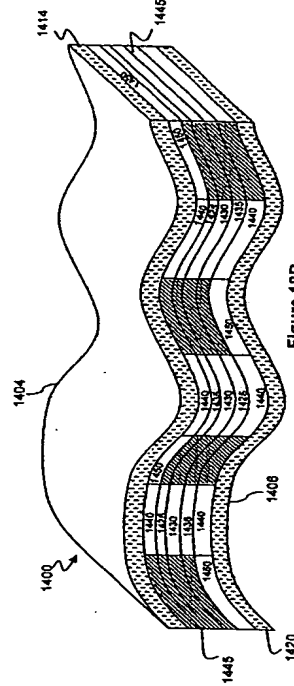


Figure 18B

【図 19】

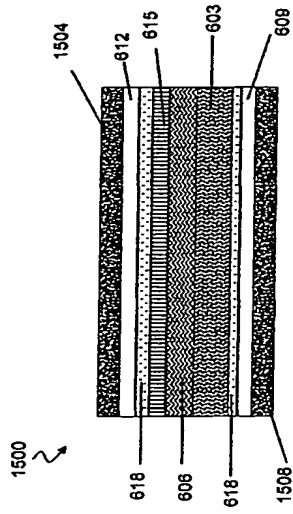


Figure 19

【図 20 A】

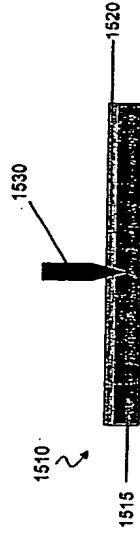


Figure 20A

【図 20 B】

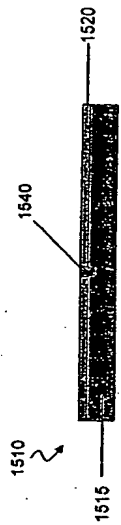


Figure 20B

【図 21】

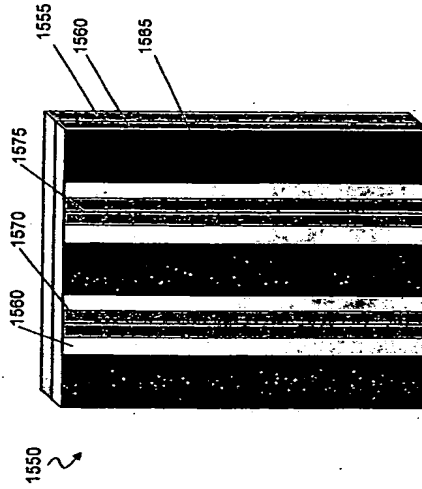
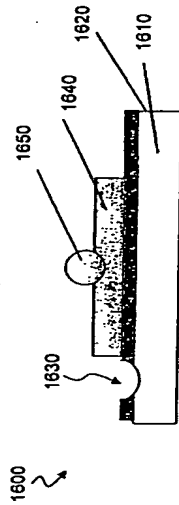
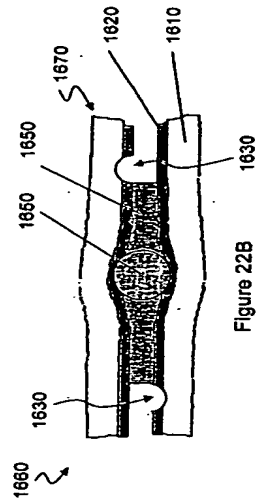


Figure 21

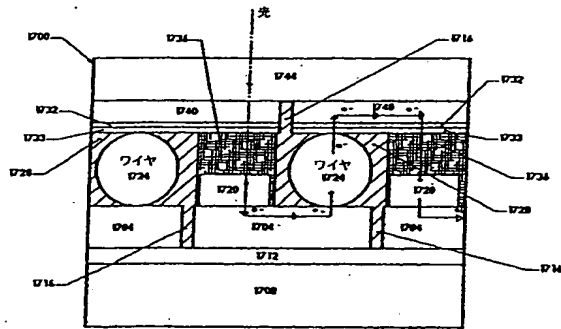
【 図 2 2 A 】



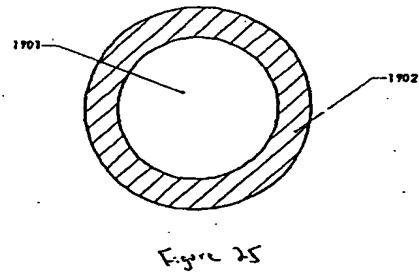
【 図 2 2 B 】



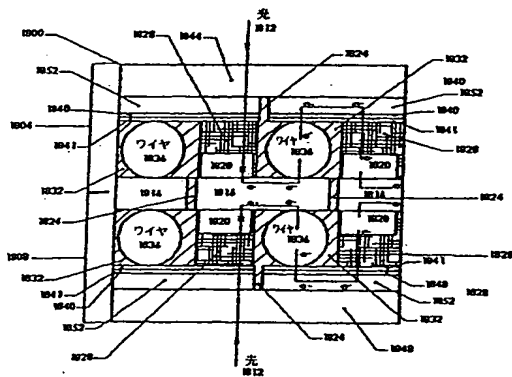
【 図 2 3 】



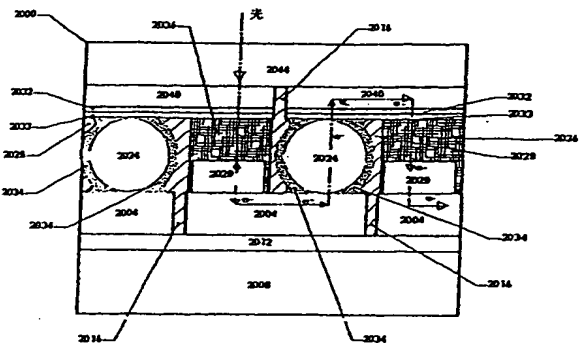
【 図 2 5 】



【 図 2 4 】



【 図 2 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat. Application No.
 PCT/US 03/02263

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 H01L51/20 H01G9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 H01G H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/42674 A (LINDQUIST STEN ERIC ; LINDSTROEM HENRIK (SE); HAGFELDT ANDERS (SE);) 20 July 2000 (2000-07-20) the whole document ----- -/--	1,2, 4-11,13, 15-19, 23,24, 27,40, 41,43, 44, 46-50, 52, 54-58,62

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2003

Date of mailing of the international search report

17.02.2004

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 540-3016

Authorized officer

Königstein, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/02263

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 195 28 481 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 6 February 1997 (1997-02-06) the whole document	1,2, 4-11,13, 15-19, 23,24, 27,40, 41,43, 44, 46-50, 52, 54-58,62
A	KANG T-S ET AL: "ENHANCED STABILITY OF PHOTOCURRENT-VOLTAGE CURVES IN RU(II)-DYE-SENSITIZED NANOCRYSTALLINE TiO ₂ ELECTRODES WITH CARBOXYLIC ACIDS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 147, no. 8, August 2000 (2000-08), pages 3049-3053, XP001002918 ISSN: 0013-4651 the whole document	1,5,7-9, 40,44, 46-48
A	EP 1 089 385 A (FUJII PHOTO FILM CO LTD) 4 April 2001 (2001-04-04) the whole document	1,4-6, 40,43-45
P.A	EP 1 209 708 A (SONY INTERNAT EUROP GMBH) 29 May 2002 (2002-05-29) paragraph [0021]	1,14,40, 53,76

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/02263**Box I** Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-76

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 03/02263

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-76

Dye sensitized solar cell module interconnected by a wire

The prior Art W000/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 1-76 is the use of a polyester material as adhesive layer for laminating first and second conductive layers and embedding the wire at the same time.

The objective problem is to use a polyester material as adhesive layer for laminating first and second conductive layers and embedding the wire at the same time.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is the use of a polyester material as adhesive layer for laminating first and second conductive layers and embedding the wire at the same time.

2. claims: 77-124

Method of scoring

The prior Art W000/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 77-124 is a method of scoring, comprising the steps of providing a coated polymer substrate and scoring the coating and part of the substrate using a heated stylus.

The objective problem is the scoring of an electrically conductive layer on a polymer substrate.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a method of scoring, comprising the steps of providing a coated polymer substrate and scoring the coating and part of the substrate using a heated stylus.

International Application No. PCT/US 03 02263

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 219

3. claims: 125-236

Photovoltaic cell on a metal foil

The prior Art W000/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 125-236 is a method of forming a photovoltaic cell on a metal foil.

The objective problem is providing a method of forming a photovoltaic cell on a metal foil.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a method of forming a photovoltaic cell on a metal foil.

4. claims: 237-249

Solar cell, comprising two transparent substrates

The prior Art W000/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 237-249 is a photovoltaic module capable of receiving electromagnetic radiation via two sides.

The objective problem is to provide a photovoltaic module capable of receiving electromagnetic radiation via two sides.

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a photovoltaic module capable of receiving electromagnetic radiation via two sides.

5. claims: 250-289

International Application No. PCT/83 02263

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Interconnection of TiO₂ Particles

The prior Art W080/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 250-289 is the use of a polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate) to interconnect TiO₂ particles.

The objective problem is the linking of TiO₂ Particles with a polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate).

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is the use of a polymeric linking agent comprising poly(n-butyl titanate).

6. claims: 290-297

Method of ultrasonically dividing a subset of a plurality of photovoltaic cells into modules.

The prior Art W080/42674 describes the use of a wire to electrically interconnect a plurality of photoelectrochemical cells to form a module.

The new features mentioned in claims 290-297 is a method of ultrasonically dividing a subset of a plurality of photovoltaic cells into one or more photovoltaic modules.

The objective problem is to divide a subset of a plurality of photovoltaic cells into one or more photovoltaic modules

The special technical feature, as defined in Rule 13(2) PCT, is a method of ultrasonically dividing a subset of a plurality of photovoltaic cells into one or more photovoltaic modules.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/US 93/02263

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0042674	A	20-07-2000	SE 518454 C2	08-10-2002
			AU 767171 B2	06-11-2003
			AU 2469200 A	01-08-2000
			CA 2360350 A1	20-07-2000
			EP 1151491 A1	07-11-2001
			JP 2002535808 T	22-10-2002
			WO 0042674 A1	20-07-2000
			SE 9900103 A	16-07-2000
			US 2002148721 A1	17-10-2002
DE 19528401	A	06-02-1997	DE 19528401 A1	06-02-1997
EP 1089305	A	04-04-2001	EP 1089305 A2	04-04-2001
			JP 2001167630 A	22-06-2001
EP 1209708	A	29-05-2002	EP 1209708 A1	29-05-2002
			US 2002117201 A1	29-08-2002

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/400, 289

(32)優先日 平成14年7月31日(2002. 7. 31)

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 60/427, 642

(32)優先日 平成14年11月19日(2002. 11. 19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ガウディアナ, ラッセル, エイ

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03054, メリマック, ペンローズ・レーン・2

(72)発明者 リ, リアン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01863, ノース・チェルムスフォード, ウェルマン・アベニュー・733

(72)発明者 エッカート, ロバート

アメリカ合衆国マサチューセッツ州02420, レキシントン, バーリントン・ストリート・70

(72)発明者 モンテロ, アラン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01985, ウェスト・ニューバリー, アルビオン・レーン・10

(72)発明者 モンテロ, エドモンド

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01966, ロックポート, バック・ビーチ・ウェイ・1

(72)発明者 ライアン, ジェイムス

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01752, マールボロ, ヘイデン・ストリート・15

(72)発明者 ベッケンバウ, ビル

アメリカ合衆国ニューハンプシャー州03854, ニューキャッスル, オールド・ベイ・ロード・12

Fターム(参考) 5F051 AA14 EA02 FA03 FA06

5H032 AA06 AS16 AS19 BB04 BB05 BB10 CC09 CC14 CC17 EE02

EE04 EE07 EE10 EE12 EE16 HH04 HH06 HH07